



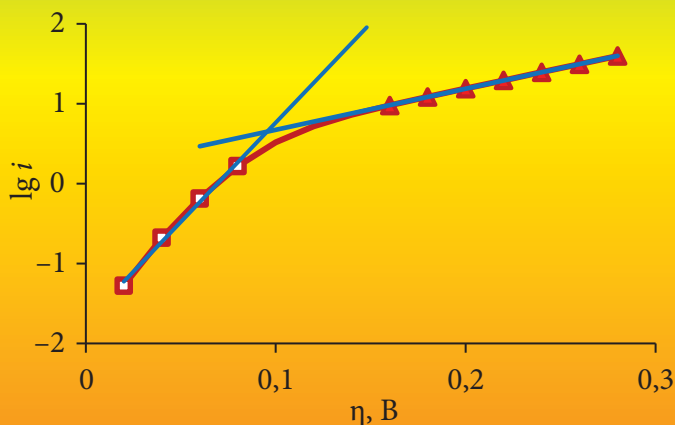
Уральский  
федеральный  
университет

имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

Химико-  
технологический  
институт

# МЕТОДЫ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Учебно-методическое пособие





МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

# МЕТОДЫ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано  
методическим советом Уральского федерального университета  
в качестве учебно-методического пособия для студентов вуза,  
обучающихся по направлению подготовки  
18.04.01 «Химическая технология»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2019

УДК 621.31(075.8)  
ББК 31.2я73  
М54

**А в т о р ы:**

В. М. Рудой, А. А. Трофимов, М. В. Ананьев, Н. И. Останин,  
А. Б. Даринцева, Т. Н. Останина, В. С. Никитин

**П о д о б щ е й р е д а к ц и е й**  
Т. Н. Останиной

**Р е ц е н з е н т ы:**

кафедра химии и процессов горения  
Уральского института Государственной противопожарной службы МЧС России  
(доцент кафедры кандидат химических наук *Т. В. Якубова*,  
доцент кафедры кандидат химических наук,  
капитан внутренней службы *А. В. Кокиаров*);  
*П. А. Архипов*, кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
(Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН)

**Н а у ч н ы й р е д а к т о р**  
доктор химических наук, профессор *Ю. П. Зайков*  
(Уральский федеральный университет)

**М54** **Методы** расчета и экспериментального определения пара-  
метров электрохимических систем : учеб.-метод. пособие /  
[В. М. Рудой, А. А. Трофимов, М. В. Ананьев, Н. И. Останин,  
А. Б. Даринцева, Т. Н. Останина, В. С. Никитин ; под общ. ред.  
Т. Н. Останиной ; науч. ред. Ю. П. Зайков] ; М-во науки и высш.  
образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 128 с.

ISBN 978-5-7996-2672-3

В учебно-методическом пособии описаны методы экспериментального определения и алгоритмы расчета электрохимических параметров. Рассмотрены основы метода планированного эксперимента и способы обработки результатов научных исследований.

Рекомендовано для студентов, обучающихся по программе магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология».

УДК 621.31(075.8)  
ББК 31.2я73

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	5
<b>1. Расчеты стандартных потенциалов электрохимических реакций по термодинамическим данным .....</b>	<b>7</b>
1.1. ЭДС и направление электрохимической реакции. Понятие об электрохимической полуреакции .....	8
1.2. Методика расчета стандартного потенциала .....	9
1.3. Варианты заданий на расчетную работу .....	11
<b>2. Определение энергии активации электрохимического процесса .....</b>	<b>12</b>
2.1. Понятие о реальной и идеальной энергии активации .....	12
2.2. Теоретические основы метода определения энергии активации при кинетическом контроле процесса .....	13
2.3. Практические приемы расчета реальной энергии активации по температурно-кинетическому методу С. В. Горбачева .....	16
2.4. Пример выполнения расчетной работы .....	17
2.5. Варианты заданий на расчетную работу .....	21
<b>3. Определение кинетических параметров электродного процесса при стадийной передаче электронов .....</b>	<b>26</b>
3.1. Основные уравнения теории замедленного разряда – ионизации ...	26
3.2. Кинетические уравнения при последовательном переносе электронов .....	34
3.3. Методика расчета кинетических коэффициентов при последовательном переносе двух электронов .....	39
3.4. Варианты заданий на расчетную работу .....	43
<b>4. Определение параметров электродных процессов по результатам импедансных измерений .....</b>	<b>51</b>
4.1. Построение эквивалентных схем .....	51
4.2. Гладкий идеально поляризуемый электрод .....	52
4.3. Твердый идеально поляризуемый электрод .....	54
4.4. Гладкий электрод с электрохимической реакцией, контролируемой переносом заряда (необратимый электрод) .....	56

4.5. Гладкий электрод с обратимой электрохимической реакцией и диффузионным транспортом окисленной и восстановленной форм. Импеданс Эршлера – Рэндлса .....	60
4.5.1. Составляющие импеданса Эршлера – Рэндлса .....	61
4.5.2. Диффузионный импеданс Варбурга .....	62
4.6. Гладкий электрод с необратимой электрохимической реакцией ....	68
4.7. Твердый электрод с электрохимической реакцией .....	79
4.8. Индивидуальные расчетные задания .....	87
<b>5. Метод планированного эксперимента .....</b>	<b>107</b>
5.1. Построение регрессионных моделей .....	109
5.2. Пример анализа параметров электролиза меди методом планированного эксперимента .....	117
5.3. Варианты заданий для лабораторной работы .....	123
Список рекомендуемой литературы .....	125

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В практике электрохимических исследований часто приходится сталкиваться с необходимостью расчета различных термодинамических и кинетических параметров электрохимических систем на основе экспериментально полученных результатов или по справочным данным. При этом, кроме навыков проведения научных исследований, экспериментатор должен владеть методами анализа данных, полученных опытным путем, и алгоритмом расчета определяемых величин. Большое значение имеет оценка точности измерений, а также адекватности и значимости теоретических закономерностей экспериментальным данным.

Основы термодинамики электрохимических систем и кинетики электродных процессов рассматриваются в рамках дисциплины «Закономерности электрохимических превращений», которая предусмотрена учебным планом магистратуры (магистерская программа «Электрохимический синтез материалов и защита от коррозии») по направлению 18.04.01 «Химическая технология». В настоящем учебно-методическом пособии приведены некоторые сведения из теоретической электрохимии, на основе которых построены методы расчета термодинамических (стандартный потенциал, энергия активации) и кинетических параметров. Подробно описан анализ экспериментальных данных, полученных с помощью импедансной спектроскопии, и возможности данного метода для определения механизма электродного процесса и кинетических параметров сложных электрохимических систем. Приобретенные студентами навыки проведения расчетов в дальнейшем необходимы для освоения таких дисциплин учебного плана, как «Теория и технология электролитического получения металлов и сплавов», «Электролитическое получение порошкообразных металлов», «Современные химические источники тока», при проведении научно-исследовательской работы магистров и выпускной квалификационной работы.

Учебно-методическое пособие состоит из 5 глав, каждая из которых посвящена описанию алгоритма расчета одного или нескольких параметров. В первой главе приводится расчет стандартных потенциалов, во второй – энергии активации процесса, в третьей – определение параметров реакций, сопровождающихся стадийным переносом электронов, в четвертой дан подробный анализ возможностей метода электрохимического импеданса для расчета параметров реакций на гладких и шероховатых электродах, а в последней главе описаны современные подходы к планированию экспериментов и представлены методы построения регрессионных эмпирических моделей. Для закрепления навыков в конце каждой главы предложено самостоятельно провести расчеты, используя имитированные данные.

Учебное пособие является результатом многолетней методической работы преподавателей кафедры технологии электрохимических производств, в нем систематизированы накопленные ранее сведения по анализу экспериментальных данных и методам расчета термодинамических и кинетических параметров электрохимических систем.



# 1. РАСЧЕТЫ СТАНДАРТНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Уравнение Гиббса определяет изменение свободной энергии в ходе химической реакции:

$$\nu_a A + \nu_b B = \nu_c C + \nu_d D.$$

Это уравнение также лежит в основе определения обратимого напряжения разложения соединений или электродвижущей силы (ЭДС) реакции.

Понятие обратимого напряжения электрохимической цепи, ЭДС цепи и напряжение разомкнутой цепи практически являются синонимами, но имеются некоторые тонкости в употреблении этих терминов. При обсуждении термина «стандартный потенциал» эти различия не существенны. Объединяющим их является то, что они применимы к любым электрохимическим системам, в которых протекает электрохимическая реакция. Термин «стандартный потенциал» относится к строго определенной системе.

На конгрессе Международного союза по теоретической и прикладной химии в Швеции в 1953 г. стандартный потенциал определили как обратимое напряжение электрохимической цепи, в которой в качестве восстановителя всегда выступает молекулярный водород, а окисленной формой является любое соединение или ион. При таком походе знак напряжения цепи будет всегда отсчитываться от потенциала водородного электрода, который принят за нуль при давлении 1 атм = 760 мм рт. ст. = 101 325 Па и активности ионов водорода, равной 1 моль/л.

## 1.1. ЭДС и направление электрохимической реакции.

### Понятие об электрохимической полуреакции

Понятие ЭДС электрохимической реакции предполагает, что на границах электродов с электролитами существуют равновесия, величина ЭДС положительна и, следовательно, реакция самопроизвольно протекает слева направо. Расчет ЭДС ( $E_{\text{обр}}$ ) осуществляется по уравнению

$$E_{\text{обр}} = -\frac{\Delta G_{\text{реак}}}{zF}, \quad (1.1)$$

где  $\Delta G_{\text{реак}}$  – изменение свободной энергии Гиббса в ходе реакции. Рассчитывается эта величина по формуле:

$$\Delta G_{\text{реак}} = \sum_{i=1}^n \nu_i^{\text{пр}} \Delta G_{\text{пр}} - \sum_{j=1}^m \nu_j^{\text{исх}} \Delta G_{\text{исх}}. \quad (1.2)$$

При протекании реакции в стандартных условиях суммируются мольные свободные энергии продуктов (пр) реакции и вычитается сумма свободных энергий исходных (исх) веществ. Таким образом,  $\Delta G_{\text{реак}}$  представляет изменение свободной энергии на 1 моль пробегов реакции, независимо от того, каковы значения стехиометрических коэффициентов  $\nu$ . Для стандартных условий свободные энергии компонентов можно найти в справочниках, в противном случае их необходимо для каждого компонента рассчитывать с учетом изменения энтальпии, энтропии и температуры. Поскольку нас интересуют стандартные условия, то за подробностями этого метода расчета следует обратиться к курсу физической химии.

Метод расчета по формулам (1.1) и (1.2) принят для расчета стандартного потенциала по водородной шкале. Отличие заключается в том, что в качестве восстановителя всегда выступает молекулярный водород. Например, для реакции



$$\Delta G_{\text{peak}}^0 = \left( \Delta_f G_{\text{Al}}^0 + 3\Delta_f G_{\text{H}^+}^0 \right) - \left( \Delta_f G_{\text{Al}^{3+}}^0 + 1,5\Delta_f G_{\text{H}_2}^0 \right), \quad (1.4)$$

где  $\Delta_f G_{\text{Al}}^0$  – изменение стандартной энергии Гиббса при образовании (индекс *f* – *formation*) термодинамически устойчивых данных веществ.

Поскольку термодинамические параметры водорода и иона водорода приняты за нуль, изменение свободной энергии в этой реакции можно записать в виде

$$G_{\text{peak}}^0 = \Delta_f G_{\text{Al}}^0 - \Delta_f G_{\text{Al}^{3+}}^0.$$

Этому соотношению можно сопоставить реакцию, в которой наличие водорода в качестве восстановителя только подразумевается:



В таком виде это соотношение носит название электродной полуреакции.

## 1.2. Методика расчета стандартного потенциала

Каждой полуреакции можно поставить в соответствие изменение стандартной мольной свободной энергии. Поскольку запись реакции предполагает в качестве восстановителя водород, то изменение свободной энергии может быть как отрицательным, так и положительным. Поэтому величина, которая рассчитывается по уравнению (1.1), носит название стандартного электродного потенциала. Стандартный потенциал может быть как положительным, так и отрицательным. Приведем исходные данные для расчета стандартного потенциала (табл. 1.1) для реакции (1.3), которая соответствует полуреакции (1.5).

Данные, приведенные в табл. 1.1 из справочника, содержат стандартные свободные энергии. Однако в ряде справочников приводятся только значения изменения энтропии  $\Delta H_f^0$  и энтальпия  $S^0$ . В этом случае изменение свободной энергии рассчитывается по формуле  $\Delta_f G = \Delta_f H - T \cdot \Delta S$ .

Т а б л и ц а 1.1

**Термодинамические данные  
для расчета стандартного потенциала  
по реакции (1.3) при  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 101,325 \text{ кПа} = 1 \text{ атм}$**

Вещество	$\Delta_f H^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/моль · К	$\Delta_f G^0$ , кДж/моль
Al	0	28,32	0
Al <sup>3+</sup>	–524,6	–313,3	–481,14
H <sub>2</sub>	0	130,6	0
H <sup>+</sup>	0	0	0

Поскольку известны свободные энергии всех компонентов, расчет проводим по уравнению (1.4):

$$\Delta G_{\text{реак}}^0 = (1 \cdot 0 + 3 \cdot 0) - (1 \cdot (-481\,140) + 1,5 \cdot 0) = 481\,140 \text{ Дж/моль},$$

$$E^0 = -481\,140 / (3 \cdot 96\,500) = -1,66 \text{ В (свэ)}.$$

Эта величина соответствует справочному значению  $-1,67 \text{ В}$ . Сокращение (свэ) означает, что потенциал указан относительно стандартного водородного электрода. Обычно относительно стандартных потенциалов такое уточнение не делают, поскольку в справочниках они приводятся только по водородной шкале.

Стандартные потенциалы для электродов II рода можно вычислить, используя значение стандартного потенциала электрода I рода ( $E_{\text{I}}^0$ ) и произведение растворимости (Пр) соответствующего труднорастворимого соединения по формуле:

$$E_{\text{II}}^0 = E_{\text{I}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln (\text{Пр}). \quad (1.6)$$

Здесь Пр – произведение растворимости труднорастворимого соединения, которое покрывает металл, образуя электрод второго рода.

### 1.3. Варианты заданий на расчетную работу

По термодинамическим данным вычислить стандартный потенциал для электродов первого и второго рода. Произведение растворимости труднорастворимого соединения, указанного в задании, необходимо найти в справочнике.

Т а б л и ц а 1.2

Задания для расчетной работы

№ п/п	Электрод первого рода	Электрод второго рода	
1	$\text{Li}^+ / \text{Li}$	$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
2	$\text{K}^+ / \text{K}$	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
3	$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$
4	$\text{Ag}^+ / \text{Ag}$	$\text{Co}^{3+} / \text{Co}$	$\text{Co}(\text{OH})_3$
5	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	$\text{Co}(\text{OH})_2$
6	$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Cu}^+ / \text{Cu}$	$\text{Cu}_2\text{Cl}_2$
7	$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
8	$\text{Na}^+ / \text{Na}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{FeC}_2\text{O}_4$
9	$\text{Rb}^+ / \text{Rb}$	$\text{Tl}^{3+} / \text{Tl}$	$\text{Tl}(\text{OH})_3$
10	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$
11	$\text{Cs}^+ / \text{Cs}$	$\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}(\text{OH})_2$

## **2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА**

Энергия активации определяет высоту энергетического барьера, который должны преодолеть частицы, чтобы перейти в новое состояние для реализации процесса. Характерно, что энергия активации может соответствовать как обратимым, так и необратимым процессам. В роли процесса может выступать химическая или электрохимическая реакция, процессы переноса, например, диффузия, миграция заряженных частиц и др. В зависимости от типа процесса величина энергии активации может существенно изменяться. В химических и электрохимических процессах энергию активации относят к 1 молю вещества и измеряют в Дж/моль. В физических процессах ее часто относят к отдельной частице и измеряют в электронвольтах  $1\text{эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж. По величине энергии активации можно судить о природе наиболее медленной стадии реакции, для которой энергия активации оказывается наибольшей. В электрохимии как величина энергии активации, так и ее изменение с потенциалом электрода, при котором протекает реакция, играют важную роль. Поэтому определение энергии активации электродной реакции часто используется при анализе электродных процессов.

### **2.1. Понятие о реальной и идеальной энергии активации**

Рассмотрим вначале состояние металлического электрода в равновесии с раствором электролита, содержащим ионы этого металла. В электродной реакции принимают участие частицы, которые непосредственно контактируют с поверхностью электрода,

т. е. находятся в адсорбированном состоянии. В силу этого потенциальный барьер, т. е. энергия активации катодного процесса в реальных условиях при равновесии ( $A_0$ ), оказывается меньше истинной энергии активации ( $W_0$ ) на величину, пропорциональную теплоте адсорбции ( $q$ ). В соответствии с соотношением Бренстеда эти величины связаны следующим образом:

$$W_0 = A_0 + \alpha \cdot q, \quad (2.1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса катодной реакции. Здесь и далее мы рассматриваем катодный процесс, хотя большинство соотношений симметричны как для катодного процесса, так и для анодного.

Для электрохимических реакций энергия активации зависит от потенциала электрода, точнее, от величины перенапряжения электродной реакции. Реальную энергию активации как функцию перенапряжения представим в виде:

$$A = A_0 - \alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta, \quad (2.2)$$

где  $\eta$  – перенапряжение, которое учитывается по абсолютной величине. Реальная энергия активации уменьшается, а скорость процесса растет по мере увеличения перенапряжения в том случае, если лимитирующей стадией электродного процесса является перенос зарядов через границу раздела фаз. Если электрохимическая реакция протекает в условиях замедленной доставки вещества, то энергия активации ( $A_d$ ) не зависит от перенапряжения. Этот факт используют для определения механизма замедленной стадии электродного процесса.

## **2.2. Теоретические основы метода определения энергии активации при кинетическом контроле процесса**

Зависимость скорости процесса от энергии активации описывает уравнение Аррениуса.

Для скорости электрохимического процесса можно записать:

$$i = B \cdot \exp\left(-\frac{A}{R \cdot T}\right), \quad (2.3)$$

где  $i$  – плотность тока электрохимической реакции,  $B$  – предэкспоненциальный множитель, имеющий размерность плотности тока и  $A$  – реальная энергия активации. По характеру зависимости скорости процесса от параметров, уравнение Аррениуса подобно уравнению Тафеля.

Прологарифмируем уравнение (2.3) и затем продифференцируем по температуре при постоянном перенапряжении:

$$\ln i = \ln B - \frac{A}{R \cdot T}, \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta} = \frac{A}{R \cdot T^2}. \quad (2.5)$$

Полученное уравнение сравним с уравнением Тафеля (преобразованным уравнением замедленного разряда), записанным для катодного процесса:

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta, \quad (2.6)$$

где  $i_0$  – плотность тока обмена,  $\alpha$  – коэффициент переноса. Плотность катодного тока и катодное перенапряжение при всех преобразованиях будем считать положительными.

Продифференцируем полученное выражение по температуре при постоянном перенапряжении:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta} = \frac{\partial \ln i_0}{\partial T} - \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T^2} \eta. \quad (2.7)$$

Сравнивая выражения (2.5) и (2.7), находим, что

$$\frac{A}{R \cdot T^2} = \frac{\partial \ln i_0}{\partial T} - \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T^2} \eta. \quad (2.8)$$



Отсюда находим

$$A = R \cdot T^2 \frac{\partial \ln i_0}{\partial T} - \alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta. \quad (2.9)$$

Энергия активации зависит от перенапряжения в соответствии с уравнением (2.2). Следовательно,

$$A_0 = R \cdot T^2 \frac{\partial \ln i_0}{\partial T}. \quad (2.10)$$

Уравнение Тафеля (2.6) обычно представляют в виде зависимости перенапряжения от десятичного логарифма плотности тока:

$$\eta = -\frac{2,3R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \log i_0 + \frac{2,3R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \log i = a + b \cdot \log i,$$

где  $a$  и  $b$  – константы, значения которых приводятся в справочниках.

Запишем зависимость перенапряжения от натурального логарифма плотности тока:

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln i = a' + b' \cdot \ln i. \quad (2.11)$$

Обозначим константы  $a'$  и  $b'$ :

$$a' = -\frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln i_0 \text{ и } b' = \frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F}.$$

Продифференцируем  $a'$  по температуре. Поскольку эта величина содержит плотность тока обмена, характеризующую систему в состоянии равновесия, то перенапряжение равно нулю, поэтому от частных можно перейти к полным производным:

$$\frac{da'}{dT} = -\left( \frac{R \ln i_0}{\alpha \cdot z \cdot F} + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \frac{d \ln i_0}{dT} \right).$$

Умножив обе части последнего соотношения на  $T$ , получаем:

$$T \frac{da'}{dT} = -\frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln i_0 - \frac{R \cdot T^2}{\alpha \cdot z \cdot F} \frac{d \ln i_0}{dT}. \quad (2.12)$$

Второй член правой части уравнения (2.12) в соответствии с (2.10) равен  $\frac{A_0}{\alpha \cdot z \cdot F}$ , поэтому уравнение (2.12) можно решить относительно  $A_0$ :

$$A_0 = \left( a' - T \frac{da'}{dT} \right) \cdot \alpha \cdot z \cdot F. \quad (2.13)$$

Таким образом, реальную энергию активации при равновесии можно определить, если известны производная тока обмена по температуре и коэффициент переноса.

### 2.3. Практические приемы расчета реальной энергии активации по температурно-кинетическому методу С. В. Горбачева

В основе метода экспериментального определения энергии активации лежит зависимость, представленная уравнением (2.4):

$$\ln i = \ln B - \frac{A}{R \cdot T}.$$

В соответствии с этим уравнением зависимость  $\ln i - 1/T$  линейна, если  $B$  не зависит от температуры. Проверим это.

Подставив в (2.3) значение  $A$  из уравнения (2.2) и прологарифмировав, получаем:

$$\ln i = \ln B - \frac{A_0}{R \cdot T} + \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta. \quad (2.14)$$

Сопоставив уравнение (2.14) с (2.6), находим, что

$$\ln i_0 = \ln B - \frac{A_0}{R \cdot T}.$$

Если в последнее уравнение подставить выражение для реальной энергии активации в состоянии равновесия (2.10), то можно получить уравнение:

$$\ln B = \ln i_0 + T \frac{\partial \ln i_0}{\partial T}. \quad (2.15)$$

Таким образом, величина  $B$  зависит от температуры, поэтому строгой линейной зависимости в координатах  $\ln i - 1/T$  не должно быть. Однако если температурный интервал невелик, то отклонение от линейной зависимости практически не обнаруживается.

## 2.4. Пример выполнения расчетной работы

Определить энергию активации  $A_0$  и коэффициент переноса электрохимического процесса, если  $z = 1$ . Использовать данные поляризационных измерений, приведенные в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2.1

**Результаты поляризационных измерений  
при различных температурах**

$\eta$ , В	Значения плотности тока $i$ (А/м <sup>2</sup> ) при различных температурах, К				
	298	303	308	313	318
-0,05	0,014	0,018	0,023	0,029	0,036
-0,08	0,024	0,030	0,038	0,048	0,060
-0,11	0,040	0,050	0,063	0,079	0,098
-0,14	0,068	0,085	0,105	0,130	0,160
-0,17	0,114	0,142	0,175	0,215	0,262
-0,20	0,193	0,238	0,291	0,354	0,428
-0,23	0,327	0,400	0,485	0,585	0,701
-0,26	0,554	0,670	0,807	0,965	1,148
-0,29	0,937	1,125	1,342	1,592	1,879
-0,32	1,586	1,887	2,233	2,628	3,077
-0,35	2,683	3,165	3,714	4,336	5,037

На основании данных, представленных в табл. 2.1, строят поляризационные кривые (рис. 2.1), а затем рассчитывают логарифмические значения плотностей тока при различных температурах (табл. 2.2).

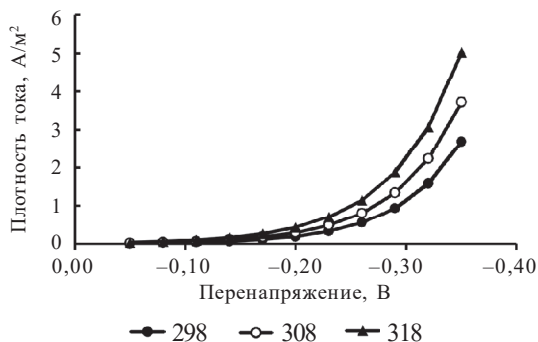


Рис. 2.1. Поляризационные кривые при разных температурах

Т а б л и ц а 2.2

**Данные поляризационных измерений  
в полулогарифмическом масштабе**

$\eta$ , В	Значения $\ln i$ при температурах, $T$ , К				
	298	303	308	313	318
-0,05	-4,27	-4,02	-3,78	-3,54	-3,31
-0,08	-3,75	-3,50	-3,27	-3,04	-2,82
-0,11	-3,22	-2,99	-2,76	-2,54	-2,33
-0,14	-2,70	-2,47	-2,25	-2,04	-1,83
-0,17	-2,17	-1,95	-1,74	-1,54	-1,34
-0,20	-1,64	-1,43	-1,23	-1,04	-0,85
-0,23	-1,12	-0,92	-0,72	-0,54	-0,36
-0,26	-0,59	-0,40	-0,21	-0,04	0,14
-0,29	-0,07	0,12	0,29	0,47	0,63
-0,32	0,46	0,63	0,80	0,97	1,12
-0,35	0,99	1,15	1,31	1,47	1,62

Для нескольких значений перенапряжения, необязательно для всех, строят графики в координатах  $\ln i - 1/T$ . Такие графики представлены на рис. 2.2.

Для удобства представления данных по шкале обратной температуры все значения увеличены в 1 000 раз. Справа на диаграмме помещены линейные уравнения, которые соответствуют зависимости по уравнению (2.4). Коэффициент  $b$  при переменной  $1/T$  (тангенс угла наклона) равен  $-A/(R \cdot 1\,000)$ . Следовательно, реальная энергия активации  $A = -b \cdot 1\,000 \cdot R$  (Дж/моль).

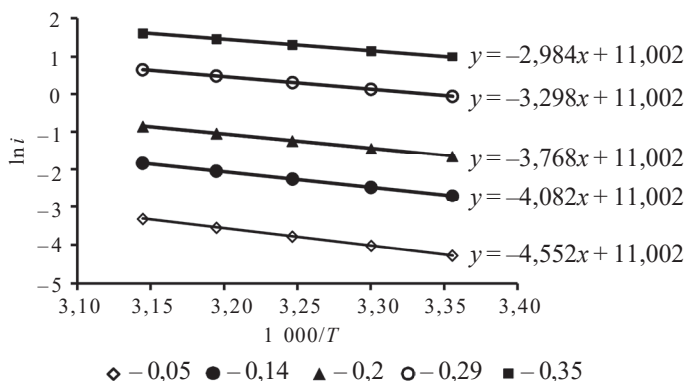


Рис. 2.2. Зависимости логарифма плотности тока от значений обратной температуры при различных перенапряжениях и их линейные аппроксимации

Результаты расчетов представлены в табл. 2.3.

По данным табл. 2.3 строят график в координатах  $\eta - A$  (рис. 2.3). График соответствует зависимости по уравнениям (2.2) или (2.9). По тангенсу угла наклона, равному 43 425 Дж/моль, рассчитываем коэффициент переноса:

$$\alpha = 43\,425 / 96\,500 = 0,45.$$

Свободный член, равный 40 000 Дж/моль, представляет собой  $A_0$  – реальную энергию активации при равновесии. Сложнее обстоит дело с отнесением этой величины к определенной температуре. Следуя строгой теории,  $A_0$  должна зависеть от температуры.

Результаты расчета реальной энергии активации

$\eta$ , В	$-A/(R \cdot 1000)$	$A$ , Дж/моль
-0,05	-4,552	37 829
-0,11	-4,239	35 223
-0,17	-3,925	32 618
-0,23	-3,612	30 012
-0,29	-3,298	27 407
-0,35	-2,985	24 801

Поскольку метод расчета основан на постоянстве энергии активации, то можно отнести эту величину к температуре средней по диапазону измерения:  $(298 + 318)/2 = 308$ . Исходя из этого, можно рассчитать (уравнение 2.10) термический коэффициент логарифма тока обмена:

$$\frac{\partial \ln i_0}{\partial T} = 40\,000 / (8,31 \cdot 308^2) = 0,05 \text{ K}^{-1}.$$

Таким образом, по полученным данным можно получить еще одну величину – термический коэффициент логарифма тока обмена.

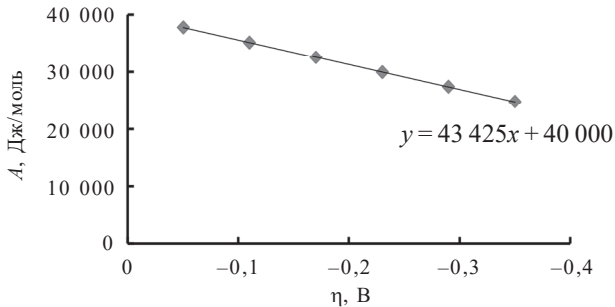


Рис. 2.3. Зависимость реальной энергии активации от перенапряжения и аппроксимация зависимости по уравнению (2.9)

## 2.5. Варианты заданий на расчетную работу

1. Определить энергию активации  $A_0$  и коэффициент переноса  $\alpha$  катодного процесса. Катодный ток считать положительным (табл. 2.4).

Т а б л и ц а 2.4

### Результаты поляризационных измерений при различных температурах

$\eta$ , В	Значения плотности тока $i$ (А/м <sup>2</sup> ) при различных температурах, К		
	300	310	320
-0,05	$2,767 \cdot 10^{-3}$	$4,817 \cdot 10^{-3}$	$8,098 \cdot 10^{-3}$
-0,07	$3,921 \cdot 10^{-3}$	$6,748 \cdot 10^{-3}$	$1,123 \cdot 10^{-2}$
-0,09	$5,555 \cdot 10^{-3}$	$9,454 \cdot 10^{-3}$	$1,556 \cdot 10^{-2}$
-0,11	$7,870 \cdot 10^{-3}$	$1,324 \cdot 10^{-2}$	$2,157 \cdot 10^{-2}$
-0,13	$1,115 \cdot 10^{-2}$	$1,855 \cdot 10^{-2}$	$2,991 \cdot 10^{-2}$
-0,15	$1,580 \cdot 10^{-2}$	$2,599 \cdot 10^{-2}$	$4,146 \cdot 10^{-2}$
-0,17	$2,238 \cdot 10^{-2}$	$3,641 \cdot 10^{-2}$	$5,747 \cdot 10^{-2}$
-0,19	$3,171 \cdot 10^{-2}$	$5,101 \cdot 10^{-2}$	$7,967 \cdot 10^{-2}$
-0,21	$4,492 \cdot 10^{-2}$	$7,147 \cdot 10^{-2}$	$1,104 \cdot 10^{-1}$
-0,23	0,064	0,100	0,153
-0,25	0,090	0,140	0,212
-0,27	0,128	0,1965	0,294
-0,29	0,181	0,275	0,408
-0,31	0,256	0,386	0,565
-0,33	0,363	0,540	0,784
-0,35	0,515	0,757	1,086

2. Оценить энергию активации  $A_0$ , активации диффузии  $A_d$  и  $\alpha$  при  $z = 2$  (табл. 2.5).

Т а б л и ц а 2.5

**Результаты поляризационных измерений  
при различных температурах**

$\eta$ , В	Значения плотности тока $i$ (А/м <sup>2</sup> ) при температурах, К				
	298	308	313	318	323
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
-0,02	0,05	0,28	0,63	1,38	2,91
-0,04	0,12	0,60	1,34	2,91	6,10
-0,06	0,26	1,28	2,84	6,10	12,67
-0,08	0,56	2,70	5,95	12,62	25,64
-0,1	1,22	5,66	12,28	25,41	49,46
-0,12	2,63	11,67	24,62	48,57	87,87
-0,14	5,63	23,31	46,68	85,01	138,45
-0,16	11,80	43,92	80,69	131,39	189,86
-0,18	23,67	75,17	122,76	176,76	230,06
-0,2	44,00	113,00	162,66	211,05	255,51
-0,22	72,58	148,06	192,03	232,25	269,53
-0,24	103,38	173,37	209,85	243,76	276,68
-0,26	128,37	188,53	219,43	249,58	280,17
-0,28	144,37	196,61	224,25	252,42	281,85
-0,3	153,13	200,66	226,58	253,78	282,64
-0,32	157,52	202,63	227,70	254,42	283,02
-0,34	159,61	203,56	228,23	254,72	283,19
-0,36	160,59	204,01	228,48	254,87	283,28
-0,38	161,05	204,22	228,60	254,93	283,32
-0,4	161,26	204,31	228,66	254,97	283,33



## О к о н ч а н и е   т а б л . 2.5

$\eta$ , В	Значения плотности тока $i$ (А/м <sup>2</sup> ) при температурах, К				
	298	308	313	318	323
-0,42	161,35	204,36	228,68	254,98	283,34
-0,44	161,40	204,38	228,69	254,99	283,35
-0,46	161,42	204,39	228,70	254,99	283,35

3. Оценить энергию активации  $A_0$ , активации диффузии  $A_d$  и  $\alpha$ ,  $z = 2$  (табл. 2.6).

Т а б л и ц а   2.6

**Результаты поляризационных измерений  
при различных температурах**

$\eta$ , В	Значения плотности тока $i$ (А/м <sup>2</sup> ) при температурах, К				
	298	303	308	313	318
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
-0,02	0,05	0,13	0,29	0,64	1,39
-0,04	0,12	0,27	0,62	1,38	2,98
-0,06	0,26	0,58	1,33	2,94	6,32
-0,08	0,56	1,25	2,84	6,24	13,23
-0,1	1,22	2,67	6,02	13,03	26,87
-0,12	2,63	5,65	12,52	26,31	51,57
-0,14	5,63	11,74	25,17	50,00	90,01
-0,16	11,80	23,51	47,45	85,96	137,72
-0,18	23,67	44,05	80,57	129,10	182,70
-0,2	44,00	74,13	119,24	168,35	215,40
-0,22	72,58	108,59	153,47	196,05	234,93
-0,24	103,38	138,50	177,10	212,28	245,26
-0,26	128,37	158,82	190,74	220,77	250,38

## Окончание табл. 2.6

$\eta$ , В	Значения плотности тока $i$ (А/м <sup>2</sup> ) при температурах, К				
	298	303	308	313	318
-0,28	144,37	170,45	197,82	224,95	252,83
-0,3	153,13	176,45	201,29	226,94	253,98
-0,32	157,52	179,38	202,94	227,88	254,52
-0,34	159,61	180,78	203,72	228,32	254,78
-0,36	160,59	181,43	204,09	228,53	254,89
-0,38	161,05	181,74	204,25	228,62	254,95
-0,4	161,26	181,88	204,33	228,67	254,97
-0,42	161,35	181,95	204,37	228,69	254,98
-0,44	161,40	181,98	204,39	228,70	254,99
-0,46	161,42	181,99	204,40	228,70	254,99

4. Определить энергию активации  $A_0$  и коэффициент переноса  $\alpha$  катодного процесса. Катодный ток считать положительным (табл. 2.7).

Т а б л и ц а 2.7

**Результаты поляризационных измерений  
при различных температурах**

$\eta$ , В	Значения плотности тока $i$ (А/м <sup>2</sup> ) при температурах, К		
	300	310	320
-0,05	0,00026	0,00049	0,00088
-0,07	0,00071	0,00129	0,00226
-0,09	0,00194	0,00342	0,00582
-0,11	0,00532	0,00906	0,01494
-0,13	0,015	0,024	0,038

О к о н ч а н и е   т а б л. 2.7

$\eta$ , В	Значения плотности тока $i$ (А/м <sup>2</sup> ) при температурах, К		
	300	310	320
–0,15	0,040	0,064	0,099
–0,17	0,109	0,168	0,253
–0,19	0,298	0,446	0,651
–0,21	0,815	1,181	1,672
–0,23	2,23	3,13	4,29
–0,25	6,10	8,28	11,03
–0,27	16,69	21,93	28,34
–0,29	45,65	58,09	72,81
–0,31	124,90	153,85	187,05
–0,33	341,69	407,44	480,53
–0,35	934,79	1079,07	1234,49

### **3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ СТАДИЙНОЙ ПЕРЕДАЧЕ ЭЛЕКТРОНОВ**

Электрохимический процесс представляет собой сложное явление, в котором принимают участие различные компоненты среды: ионы, молекулы, электроны. В совокупности процесс может складываться из ряда последовательных стадий. Каждая стадия подчиняется определенным закономерностям, но скорость процесса определяется скоростью протекания самой медленной из них. В данной работе предполагается, что медленной стадией является собственно электродная реакция переноса электрона. Многие процессы протекают с переносом нескольких электронов, но обычно перенос нескольких электронов реализуется через последовательный перенос каждого из них. При этом скорости переноса разных электронов могут существенно различаться. В работе предлагается выявить наличие стадийного переноса электронов и рассчитать кинетические параметры для каждой стадии. Методика расчета основывается на теории замедленного переноса заряда.

#### **3.1. Основные уравнения теории замедленного разряда-ионизации**

Рассмотрим закономерности электрохимического процесса при переносе заряда. Если перенос заряда в электрохимической реакции ограничивает общую скорость процесса, то перенапряжение, возникающее при этом, носит название перенапряжения переноса заряда. Положительным условимся считать катодный ток электрохимической реакции.

Катодное перенапряжение переноса заряда определим как

$$\eta = E - E_p, \quad (3.1)$$

где  $E_p$  – равновесное значение электродного потенциала, а  $E$  – потенциал электрода под током. Исходные положения теории предполагают перенос электронов в рамках одной стадии. Все положения теории справедливы как для процесса окисления, так и для процесса восстановления. Реакция в символическом виде может быть записана следующим образом:



С учетом переноса заряда всегда выполняется равенство

$$z_O - ze = z_R, \quad (3.3)$$

где  $z_O$  и  $z_R$  заряды окисленной и восстановленной форм, эти величины могут быть положительными, отрицательными или равными нулю;  $z$  – количество электронов, которое отдает окисленная форма и принимает восстановленная,  $z$  всегда считается положительной величиной. Важно отметить, что скорость процесса по реакции (3.2) зависит от потенциала и при любом потенциале протекает в обе стороны. Будем называть процесс восстановления прямым, а процесс окисления обратным. Скорость электрохимического процесса обычно выражают в единицах тока, отнесенного к единице площади поверхности электрода. Эта величина носит название плотности тока и в зависимости от направления процесса обозначается  $\vec{i}$  – для прямого, т. е. катодного тока, и  $\vec{i}$  – для обратного, анодного тока.

Прямой и обратный токи носят также названия парциальных токов. Во внешней цепи измеряется разность этих токов:

$$i = \vec{i} - \vec{i}. \quad (3.4)$$

Плотности токов в системе СИ измеряются в А/м<sup>2</sup> и могут измеряться в любых кратных этой размерности единицах (А/см<sup>2</sup>, мА/см<sup>2</sup> и т. п.).

С плотностью скорости химической реакции ( $v$ ) плотность тока связана соотношением

$$i = z \cdot F \cdot v, \quad (3.5)$$

где  $z$  – количество электронов,  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл/моль,  $v$  – плотность скорости реакции, выраженная в моль/(см<sup>2</sup>·с).

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций плотность тока прямой реакции определяется выражением:

$$\bar{i} = z \cdot F \cdot \kappa \frac{k \cdot T}{h} \cdot \frac{a_0^{(f)}}{\gamma^\ddagger} \exp\left(-\frac{\Delta \vec{G}_\ddagger}{R \cdot T}\right), \quad (3.6)$$

где  $\kappa$  и  $\gamma^\ddagger$  – безразмерные величины:  $\kappa$  – трансмиссионный коэффициент, в электрохимических реакциях почти всегда равный 1, и  $\gamma^\ddagger$  – коэффициент активности переходного комплекса;  $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана;  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка;  $\Delta \vec{G}_\ddagger$  – энергия активации прямого перехода, Дж/(моль·К);  $a_0^{(f)}$  – активность окисленной формы на поверхности, моль/см<sup>2</sup>, если плотность тока измеряют в А/см<sup>2</sup>. Вместо активности окисленной формы в адсорбированном состоянии следует ввести активность в объеме раствора:

$$a_0^{(f)} = a_0 \cdot \frac{a_{st}^{(f)}}{a_{st}} \cdot \exp\left(\frac{g_0 - z_0 \cdot F \cdot \psi_1}{R \cdot T}\right). \quad (3.7)$$

В уравнение (3.7) для соответствия размерностей введены стандарты концентраций. В электрохимической кинетике принято измерять скорость в А/см<sup>2</sup>, поэтому в качестве стандарта концентрации в кинетических уравнениях используют  $a_{st}^{(f)} = 1$  моль/см<sup>2</sup> или  $a_{st} = 1$  моль/см<sup>3</sup> соответственно для поверхностной или объемной концентрации. Концентрация на поверхности зависит от стандартной мольной свободной энергии адсорбции  $O$ -формы,  $g_0$ , Дж/(моль·К) и  $\psi_1$ -потенциала, В. В уравнении (3.6)  $\Delta \vec{G}_\ddagger$  зависит от потенциала электрода, точнее, от той его части, которая изменяется в плотном слое Гельмгольца, от стандартных мольных свободных энергий адсорбции окисленной и восстановленной форм,

$g_O$  и  $g_R$ , а также от коэффициентов переноса  $\alpha$  – для катодного процесса и  $\beta$  – для анодного. Коэффициенты переноса в сумме равны единице, т. е.  $\alpha + \beta = 1$ . Для энергии активации прямого процесса можно получить следующее соотношение:

$$\Delta G_{\neq}^{\ddagger} = \Delta G_{\neq}^0 + \alpha \cdot g_O - \alpha \cdot g_R + \alpha \cdot (E' - \psi_1) \cdot z \cdot F, \quad (3.8)$$

где  $\Delta G_{\neq}^0$  – изменение стандартной свободной энергии между окисленной и восстановленной формами,  $E'$  – потенциал электрода, отсчитанный относительно стандартного потенциала реакции (3.2). После подстановки уравнений (3.8) и (3.7) в уравнение (3.6) для скорости прямого процесса получаем:

$$\begin{aligned} \vec{i} = & z \cdot F \cdot \kappa \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\neq}^0}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{a_{st}^{(f)}}{a_{st}} \cdot \exp\left(\frac{g_O - z_O \cdot F \cdot \psi_1}{R \cdot T}\right) \times \\ & \times \frac{a_O}{\gamma_{\neq}} \exp\left(-\frac{\alpha \cdot g_O}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot g_R}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \psi_1}{R \cdot T}\right) \times \\ & \times \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot (E - E^0)}{R \cdot T}\right). \end{aligned} \quad (3.9)$$

В этом громоздком выражении можно выделить ряд констант, которые связаны с отдельными характеристиками системы, как общими, так и частными. Отметим также, что теперь  $a_O$  измеряется в единицах концентрации принятой за стандарт ( $a_{st}$ ). Введем абсолютную гетерогенную константу скорости электрохимической реакции:

$$k_s^0 = \kappa \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\neq}^0}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{a_{st}^{(f)}}{a_{st}}. \quad (3.10)$$

Эта константа зависит только от природы окисленной и восстановленной форм, ее размерность определяется частотным фактором

$\frac{k \cdot T}{h}$  и выбранными стандартами концентрации. Частотный

фактор имеет размерность  $\text{с}^{-1}$ , а отношение стандартов дает размерность см. Таким образом, константа имеет размерность  $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Далее можно выделить гетерогенную константу скорости, которая учитывает адсорбционные свойства компонентов и коэффициенты переноса реакции:

$$k_s = k_s^0 \cdot \exp\left(\frac{\beta \cdot g_0}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot g_R}{R \cdot T}\right). \quad (3.11)$$

На следующем этапе можно учесть влияние строения двойного электрического слоя, т. е. включить  $\psi_1$ -потенциал:

$$k_s^{(\text{изм})} = k_s \cdot \exp\left(\frac{(\alpha \cdot z - z_0) \cdot F \cdot \psi_1}{R \cdot T}\right). \quad (3.12)$$

Это измеряемая константа скорости реакции переноса. Именно эту константу получают из опытных данных. Можно заметить, что все константы имеют одинаковую размерность. Кроме того,  $k_s^{(\text{изм})}$  имеет одинаковое значение как для прямой, так и для обратной реакции.

Подставив в уравнение (3.9)  $k_s^{(\text{изм})}$ , получаем более компактную запись для плотности тока прямой реакции:

$$\begin{aligned} \vec{i} = z \cdot F \cdot k_s^{(\text{изм})} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E^0}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{a_0}{\gamma^\neq} \times \\ \times \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right). \end{aligned} \quad (3.13)$$

Исходя из симметрии, можно для обратного процесса записать:

$$\begin{aligned} \vec{i} = z \cdot F \cdot k_s^{(\text{изм})} \cdot \exp\left(-\frac{\beta \cdot z \cdot F \cdot E^0}{R \cdot T}\right) \times \\ \times \frac{a_R}{\gamma^\neq} \cdot \exp\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Для того чтобы перейти к рассмотрению стадийного переноса электронов, преобразуем соотношения (3.13) и (3.14), вводя в них константы скорости прямого и обратного процессов, которые не равны



между собой. Для этого выражение перепишем в виде:  $\frac{a_O}{\gamma^\#} = \frac{\gamma_O \cdot c_O}{\gamma^\#}$   
и введем константу

$$\vec{k} = k_s^{(\text{изм})} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E^0}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{\gamma_O}{\gamma^\#}. \quad (3.15)$$

Запишем также обратную константу:

$$\tilde{k} = k_s^{(\text{изм})} \cdot \exp\left(-\frac{\beta \cdot z \cdot F \cdot E^0}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{\gamma_R}{\gamma^\#}. \quad (3.16)$$

Используя константы прямой и обратной реакций, выражение для общей плотности тока в цепи (уравнение 3.4) можно записать в виде:

$$i = z \cdot F \cdot \vec{k} \cdot c_O \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) - \\ - z \cdot F \cdot \tilde{k} \cdot c_R \cdot \exp\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right). \quad (3.17)$$

В таком виде плотность тока, т. е. скорость электрохимической реакции, зависит от потенциала электрода, измеренного по водородной шкале. В принципе, зависимость сохранится при изменении потенциала относительно любого электрода сравнения, но значения констант изменятся.

Если вернуться к записи парциальных токов по уравнениям (3.13) и (3.14), то общий ток можно представить в виде:

$$i = z \cdot F \cdot k_s^{(\text{изм})} \times \quad (3.18) \\ \times \left( e^{\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E^0}{R \cdot T}\right)} \cdot \frac{a_O}{\gamma^\#} \cdot e^{\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right)} - e^{\left(-\frac{\beta \cdot z \cdot F \cdot E^0}{R \cdot T}\right)} \cdot \frac{a_R}{\gamma^\#} \cdot e^{\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right)} \right).$$

В это уравнение вместо  $E$ , можно подставить его значение из выражения (3.1). Тогда слагаемые в скобках можно преобразовать и получить выражение для тока обмена.

Приведем вывод для первого слагаемого:

$$\begin{aligned} & \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E^0}{R \cdot T}\right) \frac{a_O}{\gamma^\neq} \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot (\eta + E_P)}{R \cdot T}\right) = \\ & = \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot (E^0 - E_P)}{R \cdot T}\right) \frac{a_O}{\gamma^\neq} \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right). \end{aligned} \quad (3.19)$$

По уравнению Нернста равновесный потенциал равен:

$$E_P = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_O}{a_R}. \quad (3.20)$$

В этом уравнении за стандарт принята величина 1 моль/л, но поскольку размерности числителя и знаменателя одинаковые, то под логарифмом получается безразмерная величина. Подставим в показатель первой экспоненты правой части уравнения (3.19) равновесный потенциал (уравнение 3.20):

$$\begin{aligned} & \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot (E^0 - E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_O}{a_R})}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{a_O}{\gamma^\neq} \times \\ & \times \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) = \left(\frac{a_O}{a_R}\right)^{-\alpha} \cdot \frac{a_O}{\gamma^\neq} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right). \end{aligned} \quad (3.21)$$

Воспользуемся соотношением Кришталлика для коэффициента активности переходного комплекса:

$$\gamma^\neq = \gamma_O^{(1-\alpha)} \gamma_R^\alpha, \quad (3.22)$$

где  $\gamma_O$  и  $\gamma_R$  – коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм.

С учетом подстановки уравнения (3.22) в уравнение (3.21) получаем:

$$\begin{aligned} & \frac{a_O^{(1-\alpha)} \cdot a_R^\alpha}{\gamma_O^{(1-\alpha)} \cdot \gamma_R^\alpha} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) = \\ & = c_O^{(1-\alpha)} \cdot c_R^\alpha \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Аналогично можно преобразовать второе слагаемое уравнения (3.18):

$$c_O^{(1-\alpha)} \cdot c_R^\alpha \cdot \exp\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right). \quad (3.24)$$

Подставим выражения (3.23) и (3.24) в уравнение (3.18) и вынесем одинаковые сомножители за скобки:

$$\begin{aligned} i &= z \cdot F \cdot k_s^{(\text{изм})} \cdot c_O^{(1-\alpha)} \cdot c_R^\alpha \times \\ & \times \left( \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Величина  $z \cdot F \cdot k_s^{(\text{изм})} \cdot c_O^{(1-\alpha)} \cdot c_R^\alpha$  имеет размерность А/см<sup>2</sup> (как упоминалось, в электрохимической кинетике плотность тока обычно измеряют в А/см<sup>2</sup>, а концентрацию в моль/см<sup>3</sup>). Эта величина носит название плотности тока обмена ( $i_0$ ) и характеризует интенсивность динамического равновесия.

$$i_0 = z \cdot F \cdot k_s \cdot c_O^{(1-\alpha)} \cdot c_R^\alpha. \quad (3.26)$$

Стоит отметить, что в отсутствие восстановленной формы в растворе (металл в растворе своих ионов), выражение для тока обмена включает стандарт и выглядит следующим образом:

$$i_0 = z \cdot F \cdot k_s \cdot c_O^{(1-\alpha)} \cdot c_{st}^\alpha. \quad (3.27)$$

В этом случае  $c_{st}$  имеет смысл стандарта в уравнении Нернста, выраженного в тех концентрационных единицах, которые приняты в электрохимической кинетике.

Окончательно выражение для плотности тока при замедленной стадии переноса заряда с учетом тока обмена выглядит следующим образом:

$$i = i_0 \cdot \left( \exp \left( -\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) - \exp \left( \frac{\beta \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) \right). \quad (3.28)$$

Рассмотренные положения теории замедленного разряда предполагают одновременный перенос  $z$  электронов, но на самом деле редко переносятся даже два электрона одновременно. Это связано с высокой энергией активации двухэлектронного перехода. Чаще наблюдается последовательный перенос в несколько стадий, при котором энергия активации на каждой стадии оказывается значительно меньше. Рассмотрев теоретические основы теории замедленного переноса заряда, можно по анализу экспериментальных данных сделать вывод о стадийности процесса и определить кинетические параметры отдельных стадий.

### 3.2. Кинетические уравнения при последовательном переносе электронов

При последовательном переносе электронов образуются вещества с промежуточной степенью восстановления ( $X$ ). Промежуточные продукты, как правило, короткоживущие, и их не всегда удается зафиксировать, но зависимости плотности тока от перенапряжения или потенциала электрода позволяют не только сделать вывод о наличии стадийного перехода, но получить количественные данные о коэффициентах переноса и токах обмена отдельных стадий. Стадийность процесса сохраняется как при равновесии, т. е. в отсутствие внешнего тока, так и при поляризации электрода.

Рассмотрим двухстадийный процесс следующего вида:



Кроме обычной нумерации уравнений, слева указаны номера стадий, которые будут использованы для идентификации параметров, относящихся к разным стадиям.

В реальном электродном процессе обе стадии протекают с одинаковыми скоростями, но если одна из них при гипотетическом увеличении другой способна возрасти, то она называется быстрой стадией. Получается, что быстрая стадия не достигает возможной для нее скорости переноса заряда при данном потенциале. Эту стадию можно интерпретировать как процесс, который определяется только концентрацией реагирующего вещества в приэлектродном слое. В электрохимической кинетике такие процессы называют обратимыми. Конечно, система при этом не находится в равновесии, но концентрация реагирующего вещества при заданном потенциале подчиняется уравнению Нернста. Таким образом, при стадийном переносе электронов одна стадия может быть медленной, она называется лимитирующей, а другая – быстрой или обратимой.

Запишем выражения плотности тока для реакций (3.29) и (3.30) с использованием (3.17):

$$i = \vec{i}_1 - \vec{i}_1 = 2 \cdot F \cdot \vec{k}_1 \cdot c_O \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_1 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) - \\ - 2 \cdot F \cdot \overleftarrow{k}_1 \cdot c_X \cdot \exp\left(\frac{\beta_1 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right), \quad (3.31)$$

$$i = \vec{i}_2 - \vec{i}_2 = 2 \cdot F \cdot \vec{k}_2 \cdot c_X \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_2 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) - \\ - 2 \cdot F \cdot \overleftarrow{k}_2 \cdot c_R \cdot \exp\left(\frac{\beta_2 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right). \quad (3.32)$$

Следует отметить, что при получении выражения для общего тока в цепи, в каждой стадии надо указать два заряда (две константы Фарадея). Кроме того, хотя  $\vec{i}_1 - \vec{i}_1 = \vec{i}_2 - \vec{i}_2$ , почленно

$\vec{i}_1 \neq \vec{i}_2$  и  $\vec{i}_1 \neq \vec{i}_2$ . При равновесии, когда  $E = E_p$ , внешний ток равен нулю, и для каждой стадии можно получить токи обмена:

$$\begin{aligned} i_{01} &= 2 \cdot F \cdot \vec{k}_1 \cdot c_O \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_1 \cdot F \cdot E_p}{R \cdot T}\right) = \\ &= 2 \cdot F \cdot \tilde{k}_1 \cdot c_X^p \cdot \exp\left(\frac{\beta_1 \cdot F \cdot E_p}{R \cdot T}\right), \end{aligned} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} i_{02} &= 2 \cdot F \cdot \vec{k}_2 \cdot c_X^p \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_2 \cdot F \cdot E_p}{R \cdot T}\right) = \\ &= 2 \cdot F \cdot \tilde{k}_2 \cdot c_R \cdot \exp\left(\frac{\beta_2 \cdot F \cdot E_p}{R \cdot T}\right). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Чтобы избавиться от неопределенной величины – концентрации промежуточного продукта  $c_X$ , введем в выражения (3.31) и (3.32) токи обмена и величину перенапряжения. Приэлектродная концентрация промежуточного продукта при равновесном потенциале принимает некоторое равновесное значение  $c_X^p$ . Поскольку в дальнейшем концентрацию промежуточного продукта предполагается исключить, можно ввести безразмерную величину в виде отношения  $c_X = c_X / c_X^p$ . Для общей плотности тока запишем равенство по каждой из стадий:

$$\begin{aligned} i_1 &= \vec{i}_1 - \tilde{i}_1 = \\ &= i_{01} \cdot \left( \exp\left(-\frac{\alpha_1 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - c_X \cdot \exp\left(\frac{\beta_1 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right), \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} i_2 &= \vec{i}_2 - \tilde{i}_2 = \\ &= i_{02} \cdot \left( c_X \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_2 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{\beta_2 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right). \end{aligned} \quad (3.36)$$

В силу того, что общий ток в цепи  $i = i_1 = i_2$ , можно, поделив обе части уравнения (3.36) на  $i_{02} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_2 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right)$ , получить величину  $c_X$  в следующем виде:

$$c_X = \frac{i}{i_{02}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_2 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) + \exp\left(\frac{F \cdot \eta}{R \cdot T}\right). \quad (3.37)$$

Теперь подставим  $c_X$  из (3.37) в (3.35), получим

$$i = i_{01} \cdot \left( \exp\left(-\frac{\alpha_1 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \right. \\ \left. - \left( \frac{i}{i_{02}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_2 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) + \exp\left(\frac{F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right) \cdot \exp\left(\frac{\beta_1 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right). \quad (3.38)$$

Раскроем скобки в правой части уравнения (3.38) и перенесем слагаемое, содержащее  $i$ , в левую часть:

$$i \cdot \left( 1 + \frac{i_{01}}{i_{02}} \cdot \exp\left(\frac{(\alpha_2 + \beta_1) \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right) = \\ = i_{01} \cdot \left( \exp\left(-\frac{\alpha_1 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{(1 + \beta_1) \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right). \quad (3.39)$$

Поделим правую часть уравнения на сомножитель в скобках из левой части уравнения и затем разделим числитель и знаменатель полученной дроби на  $i_{01} \cdot i_{02} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_2 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right)$ . В итоге получаем следующее уравнение для общего тока, включающего параметры обеих стадий:

$$i = \frac{\exp\left(-\frac{(\alpha_1 + \alpha_2) \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{(2 - \alpha_1 - \alpha_2) \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right)}{\frac{1}{i_{01}} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_2 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) + \frac{1}{i_{02}} \cdot \exp\left(\frac{\beta_1 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right)}. \quad (3.40)$$

Последнее уравнение описывает как катодный, так и анодный процессы. При значительном катодном перенапряжении экспонентами, отражающими анодную составляющую, можно пренебречь.

$$i = \frac{\exp\left(-\frac{(\alpha_1 + \alpha_2) \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right)}{\frac{1}{i_{01}} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_2 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right)} = i_{01} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_1 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right). \quad (3.41)$$

При большом анодном перенапряжении можно, напротив, пренебречь катодной составляющей:

$$i = \frac{\exp\left(\frac{(2 - \alpha_1 - \alpha_2) \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right)}{\frac{1}{i_{02}} \cdot \exp\left(\frac{\beta_1 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right)} = i_{02} \cdot \exp\left(\frac{\beta_2 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right). \quad (3.42)$$

Обнаружить наличие стадийности при передаче электронов можно при различии в токах обмена на разных стадиях не менее чем на 2–3 порядка. При этом в координатах  $\lg i - \eta$  будет наблюдаться излом на катодной кривой при быстрой I стадии ( $i_{01} > i_{02}$ ) и на анодной кривой при быстрой II стадии ( $i_{02} > i_{01}$ ). Диапазон катодной или анодной ветвей должен охватывать токи не менее 3 порядков. Расчет кинетических параметров можно проводить только для области больших перенапряжений по зависимости, на которой излом отсутствует. Таким образом, кинетические параметры можно получить только для одной из стадий. Разложение при малых перенапряжениях не дает возможности определить параметры реакций. Вместе с тем можно получить приближенные значения кинетических параметров на зависимостях с изломом при больших катодных и анодных перенапряжениях для быстрых стадий – при изломе на катодной зависимости для первой, а для излома на анодной ветви для второй стадии. Приведем для удобства обработки данных сводную табл. 3.1.



**Определение кинетических параметров  
по зависимостям  $\lg i - \eta$   
при стадийном переносе электронов**

Тип первой стадии	Наличие излома	Точное определение	Приближенное определение
Быстрая	На катодной ветви	По анодной ветви: $\beta_2, i_{02}$	При больших катодных $\eta$ : $\alpha_1, i_{01}$
Медленная	На анодной ветви	По катодной ветви: $\alpha_1, i_{01}$	При больших анодных $\eta$ : $\beta_2, i_{02}$

**3.3. Методика расчета  
кинетических коэффициентов  
при последовательном переносе двух электронов**

Для определения стадийного переноса электронов по поляризационным измерениям желательно иметь для изучаемого процесса как катодную, так и анодную ветви поляризационных кривых. Диапазоны изменения перенапряжений для катодного и анодного процессов могут быть разными, но изменения плотностей тока должны достигать 3÷4 порядка.

Для описания процесса расчета параметров стадийных процессов были использованы имитационные поляризационные кривые (табл. 3.2 и 3.3), построенные в соответствии с уравнениями (3.41) и (3.42) при заданных значениях  $i_{01}, i_{02}, \alpha_1$  и  $\beta_2$ .

На рис. 3.1 представлена катодная поляризационная кривая в полулогарифмических координатах. Как видно, излом на ней отсутствует. Для выяснения наличия стадийного переноса воспользуемся анодной поляризационной кривой (см. табл. 3.3). График экспериментальной анодной кривой в полулогарифмическом масштабе изображен на рис. 3.2 сплошной линией.

Т а б л и ц а 3.2

**Катодная поляризационная зависимость  
в натуральном и логарифмическом масштабах**

$\eta$	$i$	$\lg i$
0	0	
-0,1	0,0950	-1,0222
-0,2	0,4518	-0,3451
-0,25	0,9849	-0,0066
-0,3	2,1472	0,3319
-0,35	4,6810	0,6703
-0,4	10,2051	1,0088
-0,45	22,2479	1,3473
-0,5	48,5023	1,6858

Т а б л и ц а 3.3

**Анодная поляризационная зависимость  
в натуральном и логарифмическом масштабах**

$\eta$	$i$	$\lg i$
0	0	
0,02	0,053	-1,276
0,04	0,210	-0,677
0,06	0,653	-0,185
0,08	1,656	0,219
0,1	3,276	0,515
0,12	5,205	0,716
0,14	7,254	0,861

$\eta$	$i$	$\lg i$
0,16	9,521	0,979
0,18	12,201	1,086
0,20	15,496	1,190
0,22	19,615	1,293
0,24	24,798	1,394
0,26	31,338	1,496
0,28	39,596	1,598

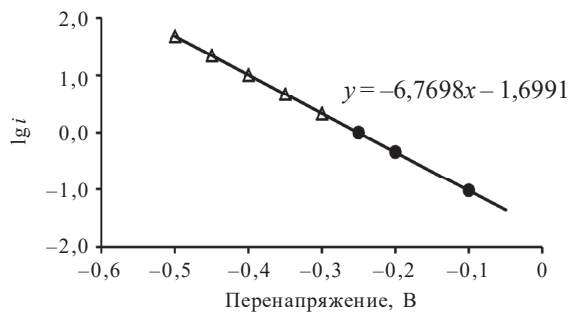


Рис. 3.1. Катодная поляризационная зависимость для определения стадийного переноса электронов: линия тренда приведена для всей совокупности данных;  
 $\Delta$  — участок больших перенапряжений;  
 $\bullet$  — участок малых перенапряжений

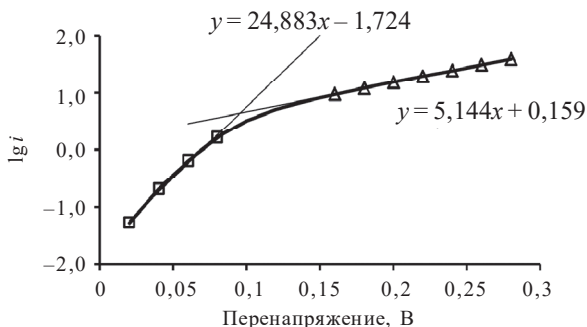


Рис. 3.2. Выделение линейных участков на анодной поляризационной кривой для определения стадийного переноса электронов:

- экспериментальная кривая – сплошная линия;
- – линейный участок при малых перенапряжениях;
- Δ – линейный участок при больших перенапряжениях

На экспериментальной анодной кривой (см. рис. 3.2) наблюдаются два участка с различным наклоном, плавно переходящих один в другой. Именно наличие участков с разным наклоном указывает на существование излома, т. е. критерия стадийного переноса электронов. Выбор линейных участков производится «на глаз», и поэтому надо иметь некоторый опыт, чтобы точки, которые имеются на переходном участке, не исказили линейные тренды. Для каждого участка можно построить свою линию тренда. В соответствии со сведениями, приведенными в табл. 3.1, если излом наблюдается на анодной кривой, то медленным является перенос первого электрона. По уравнению линии тренда на катодной ветви можно определить  $\alpha_1$  и  $i_{01}$ . Логарифмируя уравнение (3.41), получаем:

$$\lg i = \lg i_{01} - \frac{\alpha_1 \cdot F \cdot \eta}{2,3 \cdot R \cdot T}. \quad (3.43)$$

Таким образом, свободный член в уравнении на рис. 3.1 представляет собой логарифм тока обмена.

$$i_{01} = 10^{-1,6991} = 0,02.$$

Коэффициент переноса определяем по тангенсу угла наклона. Поскольку ось абсцисс отрицательная, то знак надо изменить. Окончательно получаем

$$\alpha_1 = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 6,7698}{96\,500} = 0,40.$$

Именно эти величины были заложены при имитации поляризационной зависимости. При больших анодных перенапряжениях (см. табл. 3.1) можно приближенно определить  $\beta_2$  и  $i_{02}$ :

$$i_{02} = 10^{0,1593} = 1,44 \text{ и } \beta_2 = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 5,1436}{96\,500} = 0,30.$$

При расчете исходных данных ток обмена был взят равным 1,5, а  $\beta_2 = 0,3$ . Ток обмена по второй стадии удалось определить лишь приближенно. Обработка реальных поляризационных кривых также даст приближенные результаты.

### 3.4. Варианты заданий на расчетную работу

1. По данным поляризационных измерений, приведенных в табл. 3.4, выявить наличие стадийного переноса электронов. Рассчитать токи обмена и коэффициенты переноса. Указать, какие результаты являются более точными.

Т а б л и ц а 3.4

#### Результаты поляризационных измерений

Вариант 1

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0	0	0	0
0,01	$8,98 \cdot 10^{-7}$	-0,03	$1,28 \cdot 10^{-6}$
0,03	$5,20 \cdot 10^{-6}$	-0,05	$1,90 \cdot 10^{-6}$

Продолжение табл. 3.4

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0,05	$1,94 \cdot 10^{-5}$	-0,1	$4,23 \cdot 10^{-6}$
0,1	$3,78 \cdot 10^{-4}$	-0,2	$2,01 \cdot 10^{-5}$
0,15	$2,90 \cdot 10^{-3}$	-0,3	$9,57 \cdot 10^{-5}$
0,2	$7,03 \cdot 10^{-3}$	-0,4	$4,55 \cdot 10^{-4}$
0,25	$1,30 \cdot 10^{-2}$	-0,5	$2,16 \cdot 10^{-3}$
0,3	$2,33 \cdot 10^{-2}$	-0,6	$1,03 \cdot 10^{-2}$
		-0,7	$4,88 \cdot 10^{-2}$
		-0,8	$2,32 \cdot 10^{-1}$

Вариант 2

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0	0	0	0
0,01	$9,34 \cdot 10^{-7}$	-0,03	$1,14 \cdot 10^{-6}$
0,03	$5,85 \cdot 10^{-6}$	-0,05	$1,57 \cdot 10^{-6}$
0,05	$2,37 \cdot 10^{-5}$	-0,1	$2,87 \cdot 10^{-6}$
0,1	$6,14 \cdot 10^{-4}$	-0,2	$9,23 \cdot 10^{-6}$
0,15	$1,03 \cdot 10^{-2}$	-0,3	$2,97 \cdot 10^{-5}$
0,2	$6,54 \cdot 10^{-2}$	-0,4	$9,57 \cdot 10^{-5}$
0,25	$2,38 \cdot 10^{-1}$	-0,5	$3,08 \cdot 10^{-4}$
0,3	$7,77 \cdot 10^{-1}$	-0,6	$9,91 \cdot 10^{-4}$
0,35	2,51	-0,7	$3,19 \cdot 10^{-3}$
0,4	8,07	-0,8	$1,03 \cdot 10^{-2}$
0,45	26,0		
0,5	83,6		

Продолжение табл. 3.4

Вариант 3

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0	0	0	0
0,01	$5,14 \cdot 10^{-7}$	-0,03	$6,80 \cdot 10^{-7}$
0,03	$3,10 \cdot 10^{-6}$	-0,05	$9,69 \cdot 10^{-7}$
0,05	$1,21 \cdot 10^{-5}$	-0,1	$1,95 \cdot 10^{-6}$
0,1	$2,95 \cdot 10^{-4}$	-0,2	$7,65 \cdot 10^{-6}$
0,15	$5,35 \cdot 10^{-3}$	-0,3	$2,99 \cdot 10^{-5}$
0,2	$4,02 \cdot 10^{-2}$	-0,4	$1,17 \cdot 10^{-4}$
0,25	0,144	-0,5	$4,58 \cdot 10^{-4}$
0,3	0,432	-0,6	$1,79 \cdot 10^{-3}$
0,35	1,27	-0,7	$7,00 \cdot 10^{-3}$
0,4	3,70	-0,8	$2,74 \cdot 10^{-2}$
0,45	10,8		
0,5	31,6		

Вариант 4

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0	0	0	0
0,01	$5,14 \cdot 10^{-7}$	-0,03	$6,80 \cdot 10^{-7}$
0,03	$3,10 \cdot 10^{-6}$	-0,05	$9,69 \cdot 10^{-7}$
0,05	$1,21 \cdot 10^{-5}$	-0,1	$1,95 \cdot 10^{-6}$
0,1	$3,02 \cdot 10^{-4}$	-0,2	$7,65 \cdot 10^{-6}$
0,15	$6,84 \cdot 10^{-3}$	-0,3	$2,99 \cdot 10^{-5}$
0,2	$1,17 \cdot 10^{-1}$	-0,4	$1,17 \cdot 10^{-4}$

Продолжение табл. 3.4

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0,25	1,13	–0,5	$4,58 \cdot 10^{-4}$
0,3	6,86	–0,6	$1,79 \cdot 10^{-3}$
0,35	35,5	–0,7	$7,00 \cdot 10^{-3}$
0,4	177	–0,8	$2,74 \cdot 10^{-2}$
0,45	878		
0,5	4340		

Вариант 5

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0	0	0	0
0,01	$5,14 \cdot 10^{-7}$	–0,03	$6,80 \cdot 10^{-7}$
0,03	$3,10 \cdot 10^{-6}$	–0,05	$9,69 \cdot 10^{-7}$
0,05	$1,21 \cdot 10^{-5}$	–0,1	$1,95 \cdot 10^{-6}$
0,1	$2,91 \cdot 10^{-4}$	–0,2	$7,65 \cdot 10^{-6}$
0,15	$4,55 \cdot 10^{-3}$	–0,3	$2,99 \cdot 10^{-5}$
0,2	$2,22 \cdot 10^{-2}$	–0,4	$1,17 \cdot 10^{-4}$
0,25	$5,62 \cdot 10^{-2}$	–0,5	$4,58 \cdot 10^{-4}$
0,3	0,129	–0,6	$1,79 \cdot 10^{-3}$
0,35	0,292	–0,7	$7,00 \cdot 10^{-3}$
0,4	0,662	–0,8	$2,74 \cdot 10^{-2}$
0,45	1,50		
0,5	3,40		



Продолжение табл. 3.4

Вариант 6

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0	0	0	0
0,01	$8,90 \cdot 10^{-7}$	-0,03	$1,38 \cdot 10^{-6}$
0,03	$4,96 \cdot 10^{-6}$	-0,05	$2,12 \cdot 10^{-6}$
0,05	$1,79 \cdot 10^{-5}$	-0,1	$5,20 \cdot 10^{-6}$
0,1	$3,55 \cdot 10^{-4}$	-0,2	$3,00 \cdot 10^{-5}$
0,15	$5,25 \cdot 10^{-3}$	-0,3	$1,73 \cdot 10^{-4}$
0,2	$3,50 \cdot 10^{-2}$	-0,4	$1,00 \cdot 10^{-3}$
0,25	0,119	-0,5	$5,78 \cdot 10^{-3}$
0,3	0,339	-0,6	$3,34 \cdot 10^{-2}$
0,35	0,937	-0,7	0,193
0,4	2,58	-0,8	1,11
0,45	7,12		
0,5	19,6		

Вариант 7

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0	0	0	0
0,1	0,000032	-0,1	0,000032
0,2	0,000104	-0,2	0,000104
0,3	0,000334	-0,3	0,000334
0,4	0,0011	-0,4	0,0011
0,45	0,0019	-0,45	0,0019
0,5	0,0035	-0,5	0,0035

Продолжение табл. 3.4

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0,55	0,0062	–0,55	0,0062
0,6	0,0111	–0,6	0,0111
0,65	0,0200	–0,65	0,0200

Вариант 8

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0	0	0	0
0,1	0,000085	–0,1	0,0027
0,2	0,000727	–0,12	0,0080
0,3	0,006200	–0,14	0,0221
0,4	0,0529	–0,16	0,0559
0,45	0,1544	–0,2	0,2361
0,5	0,4508	–0,23	0,5003
0,55	1,3165	–0,26	0,9186
0,6	3,8442	–0,29	1,5966
0,65	11,2256	–0,32	2,7248

Вариант 9

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0	0	0	0
0,1	0,000085	–0,1	0,0028
0,2	0,000727	–0,12	0,0082

Продолжение табл. 3.4

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0,3	0,006200	–0,14	0,0229
0,4	0,0529	–0,16	0,0578
0,45	0,1544	–0,2	0,2203
0,5	0,4508	–0,23	0,4001
0,55	1,3165	–0,26	0,6231
0,6	3,8442	–0,29	0,9234
0,65	11,2256	–0,32	1,3493

Вариант 10

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0	0	0	0
0,1	0,000391	–0,1	0,0500
0,2	0,001530	–0,12	0,1454
0,3	0,0060	–0,14	0,3640
0,4	0,0234	–0,16	0,7753
0,45	0,0463	–0,2	2,5088
0,5	0,0915	–0,23	5,3041
0,55	0,1811	–0,26	10,8501
0,6	0,3581	–0,29	21,9733
0,65	0,7082	–0,32	44,3669

## Вариант 11

Анодная кривая		Катодная кривая	
$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$\eta$ , В	$i$ , А/см <sup>2</sup>
0	0	0	0
0,1	0,000758	–0,1	0,0265
0,2	0,005755	–0,12	0,0719
0,3	0,0437	–0,14	0,1773
0,4	0,3312	–0,16	0,3899
0,45	0,9123	–0,2	1,3912
0,5	2,5128	–0,23	3,0744
0,55	6,9210	–0,26	6,4198
0,6	19,0626	–0,29	13,1128
0,65	52,5046	–0,32	26,5655

## 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИМПЕДАНСНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

При протекании через электрохимическую систему переменного тока различной частоты и малой амплитуды могут происходить различные процессы: перенос заряда, колебания заряженных частиц относительно их устойчивого состояния, возникать концентрационные волны и адсорбционно-десорбционные явления. Все это многообразие процессов происходит при определенных частотах: быстрые процессы откликаются на переменный ток высокой частоты, медленные можно наблюдать при низких частотах. Влияние процесса на проходящий через систему переменный ток проявляется в изменении угла сдвига фаз между током и падением напряжения на межфазной границе. Связь между током, напряжением и углом сдвига фаз отражает комплексное сопротивление цепи, ее импеданс. Исследование зависимости импеданса от частоты носит название спектрального анализа электрохимического импеданса (в англоязычной литературе *electrochemical impedance spectroscopy* – EIS). Разработан ряд подходов к моделированию и интерпретации импедансных спектров. Рассмотрим один из них на основе эквивалентных схем поведения электрода в переменном токе и диаграмм Найквиста.

### 4.1. Построение эквивалентных схем

В основе расчетов по методу эквивалентных схем лежит положение о возможности представления отдельных составляющих электрохимического процесса с помощью реакции определенных электрических элементов на протекание через них переменного тока.

Например, протекание тока через раствор электролита можно уподобить протеканию тока через активное сопротивление – резистор. Возникающее при этом падение напряжения связано с током законом Ома:

$$U = I \cdot R, \quad (4.1)$$

где  $U$  – падение напряжения, В на сопротивлении  $R$ , Ом, а  $I$  – ток, протекающий через сопротивление, А. В частотной области активное сопротивление можно представить как вещественную часть комплексного сопротивления, которое называют импедансом  $Z$ , Ом:

$$Z = Z' + Z''. \quad (4.2)$$

Здесь  $Z' = R$ , а  $Z''$  – мнимая составляющая, которая для активного сопротивления равна 0.

В случае идеально поляризуемого электрода, т. е. такого электрода, через межфазную границу которого не происходит переноса заряда (отсутствует фарадеевский процесс), его можно уподобить конденсатору. Импеданс  $Z(\omega)$  в этом случае равен  $Z''$ , поскольку  $Z' = 0$ :

$$Z'' = 1/(j \cdot \omega \cdot C) = -j/(\omega \cdot C), \quad (4.3)$$

где  $j = \sqrt{-1}$  – мнимая единица,  $\omega$  – угловая частота переменного тока,  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f(\text{с}^{-1})$ , а импеданс является частотно зависимой величиной.

## 4.2. Гладкий идеально поляризуемый электрод

Поскольку при прохождении переменного тока через электрохимическую систему всегда наблюдается падение напряжения в растворе, то для идеально поляризуемого электрода эквивалентной схемой будет являться последовательное соединение сопротивления раствора и емкости двойного электрического слоя (рис. 4.1).

Диаграммы Найквиста представляют собой годографы вектора на комплексной плоскости в координатах  $Z'$  – ось абсцисс и  $Z''$  – ось ординат. Как правило, график располагают в первом



Рис. 4.1. Последовательное соединение сопротивления электролита ( $R1$ ) и емкости двойного слоя ( $C1$ )

квадранте, хотя мнимая часть импеданса обычно отрицательная. Точки на рис. 4.2 соответствуют результатам измерений на определенной частоте  $\omega$ . Величина  $R$  не зависит от частоты, а импеданс емкости убывает с ростом частоты.

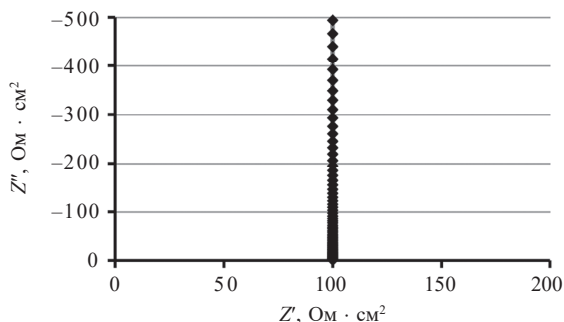


Рис. 4.2. Импеданс ячейки с идеально поляризуемым электродом,  $R1 = 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $C1 = 18 \text{ мкФ/см}^2$

Точки представляют собой концы вектора – импеданса, обычно они располагаются достаточно густо и их представляют сплошной линией. Если электрические свойства электрохимической ячейки на переменном токе в точности соответствуют подобранной схеме, а сопротивление и емкость равны соответственно сопротивлению раствора и двойнослойной емкости, то расчетный импеданс совпадет с экспериментальными значениями при всех частотах. В этом случае предполагают, что полученные величины имеют тот физический смысл, который в него вкладывали при построении эквивалентной схемы.

### 4.3. Твердый идеально поляризуемый электрод

В предыдущем подразделе рассмотрено поведение в переменном токе гладкого идеально поляризуемого электрода. Так ведут себя жидкие электроды, к ним по характеру поведения в переменном токе приближаются монокристаллические твердые электроды. В большинстве случаев в электрохимии используют твердые поликристаллические электроды. В этом случае емкости двойного слоя на отдельных микроучастках поверхности различаются. В первую очередь, это связано с шероховатостью поверхности. Площадь поверхности носит фрактальный характер, и поэтому наблюдается дисперсия емкости, которую описывают с помощью специального элемента постоянной фазы  $Z_{CPE}$ .

$$Z_{CPE}(\omega) = T^{-1} \cdot (j \cdot \omega)^{-p}, \quad (4.4)$$

где  $T$  является коэффициентом пропорциональности и имеет размерность  $\Phi \cdot \text{с}^{(p-1)} \text{см}^{-2}$ ,  $p$  – экспоненциальный показатель. Если межфазная граница обладает чисто емкостными свойствами, то  $p = 1$  и  $T$  приобретает размерность  $\Phi$ , а  $Z_{CPE}$  всегда имеет размерность  $\text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Импеданс цепи, представленной на рис. 4.3, имеет вид:

$$Z = R1 + T^{-1} \cdot (j \cdot \omega)^{-p}. \quad (4.5)$$

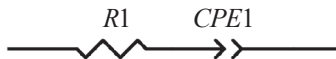


Рис. 4.3. Последовательное соединение сопротивления электролита ( $R1$ ) и элемента постоянной фазы ( $CPE1$ )

Для адмитанса получают следующее выражение:

$$\begin{aligned} Y = \frac{1}{Z} &= \frac{1}{R1 + T^{-1} \cdot (j \cdot \omega)^{-p}} = \frac{1}{R1 + \frac{T^{-1}}{(j \cdot \omega)^p}} = \\ &= \frac{(j \cdot \omega)^p}{R1 \cdot (j \cdot \omega)^p + T^{-1}}. \end{aligned} \quad (4.6)$$



После умножения числителя и знаменателя на  $(T \cdot R1)$  получаем

$$Y = \frac{1}{R1} \cdot \frac{R1 \cdot (j \cdot \omega)^p \cdot T}{(R1 \cdot (j \cdot \omega)^p \cdot T + 1)}. \quad (4.7)$$

Уравнение (4.5) можно переписать в тригонометрической форме:

$$\begin{aligned} Z &= R1 + T^{-1} \cdot (j \cdot \omega)^{-p} = \\ &= R1 + \omega^{-p} \cdot T^{-1} \left( \cos\left(\frac{-p \cdot \pi}{2}\right) + j \sin\left(\frac{-p \cdot \pi}{2}\right) \right). \end{aligned} \quad (4.8)$$

Функция синус является нечетной и, поскольку аргумент отрицательный, перед синусом будет стоять минус.

Из анализа размерностей  $[T^{-1} \cdot \omega^{-p}] = \text{Ом} \cdot \text{см}$  получаем  $[T] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^p$ . Учитывая, что импеданс постоянной фазы сочетает в себе как емкость, так и сопротивление, запишем размерность  $T$  в двух видах:

$$[T] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^p = \Phi \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}.$$

Перепишем второе слагаемое в уравнении (4.8) в виде

$$\begin{aligned} T^{-1} \cdot (j \cdot \omega)^{-p} &= R1 \cdot \tau_0^{-p} \cdot (j \cdot \omega)^{-p} = \\ &= C1^{-p} \cdot R1^{1-p} \cdot (j \cdot \omega)^{-p}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Здесь искусственно ввели постоянную времени  $\tau_0 = C1 \cdot R1$ , которая имеет смысл времени релаксации изучаемого процесса. Сократим в уравнении (4.9) все члены на  $(j \cdot \omega)^{-p}$  и найдем, используя элементы эквивалентной схемы, емкость двойного слоя:

$$C1 = T^{\frac{1}{p}} \cdot R1^{\left(\frac{1}{p}-1\right)}. \quad (4.10)$$

Таким образом, для идеально поляризуемого твердого электрода можно найти сопротивление раствора ( $R1$ ), емкость двойного слоя на фрактальной поверхности ( $C1$ ). Экспоненциальный показатель  $p$  связан с фрактальной размерностью поверхности ( $D_f$ ) следующим соотношением:

$$D_f = 3 - p. \quad (4.11)$$

#### 4.4. Гладкий электрод с электрохимической реакцией, контролируемой переносом заряда (необратимый электрод)

Электрохимические процессы сопровождаются получением на электроде какого-либо продукта в результате электродной реакции. Одновременно происходит заряджение двойного электрического слоя. Предполагается, что доставка электроактивного компонента не вызывает затруднений. На таком электроде часть тока идет на заряджение двойнослойной емкости без переноса заряда через границу раздела фаз, а другая, которую называют фарадеевским током, переносит заряд и приводит к образованию продуктов электрохимических реакций. Эквивалентная схема этого процесса представлена на рис. 4.4.

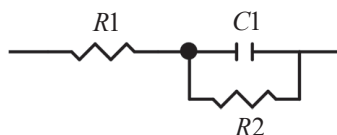


Рис. 4.4. Эквивалентная схема для гладкого электрода с электрохимической реакцией:

$R1$  – сопротивление электролита;  $R2$  – сопротивление переноса заряда;  
 $C1$  – емкость двойного слоя

Импеданс такой цепи представлен выражением

$$Z_{\text{я}} = R1 + \frac{1}{\frac{1}{R2} + j \cdot \omega \cdot C1} = \quad (4.12)$$

$$= \left[ R1 + \frac{R2}{1 + (R2 \cdot C1 \cdot \omega)^2} \right] - j \cdot \left[ \frac{R2^2 \cdot C1 \cdot \omega}{1 + (R2 \cdot C1 \cdot \omega)^2} \right].$$

Если такая диаграмма (рис. 4.5) получена в результате эксперимента, то по ней (диаграмма Найквиста) можно рассчитать параметры эквивалентной схемы. Слева на вещественной оси полукруг отсекает сопротивление электролита ( $R1$ ), справа  $R1 + R2$ . Таким образом, можно найти сопротивление реакции.

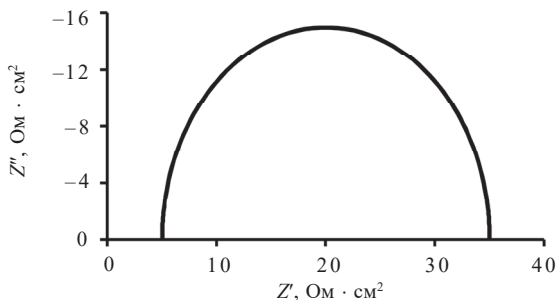


Рис. 4.5. Годограф импеданса ячейки с фарадеевским процессом. Расчет выполнен по уравнению 4.12 для широкого интервала частот, с параметрами  $C1 = 0,00001$  Ф/см<sup>2</sup>;  $R1 = 5$  Ом · см<sup>2</sup>;  $R2 = 30$  Ом · см<sup>2</sup>

В вершине полуokrуга выполняется равенство:

$$\omega_b \cdot R2 \cdot C1 = 1. \quad (4.13)$$

Определив значение  $\omega_b$  в вершине полуokrуга, можно рассчитать  $C1$ . В приведенном примере  $f_b \approx 531$  Гц и емкость двойного слоя равна

$$C1 = 1/(2 \cdot 3,14 \cdot 531 \cdot 30) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Ф/см}^2.$$

Именно это значение и было заложено при расчете импеданса. Следует отметить, что параметры эквивалентной схемы связаны с электрохимическими характеристиками системы. Величина  $R2$  в эквивалентной схеме (см. рис. 4.4) представляет собой сопротивление электрохимической реакции. Если, как и ранее, все величины отнесены к единице площади электрода, то она измеряется в Ом · см<sup>2</sup>. Чтобы не связывать сопротивление реакции с равновесным потенциалом, который не всегда реализуется в системе, запишем выражение для плотности тока через константы прямой ( $k_f$ ) и обратной реакции ( $k_b$ ):

$$i = z \cdot F \cdot (k_f \cdot c_o(0) - k_b \cdot c_R(0)), \quad (4.14)$$

$$k_f = k_S^{\text{изм}} \cdot \exp[-\alpha \cdot z \cdot f \cdot (E - E^0)], \quad (4.15)$$

$$k_b = k_S^{\text{изм}} \cdot \exp[(1 - \alpha) \cdot z \cdot f \cdot (E - E^0)]. \quad (4.16)$$

Здесь  $c(0)$  – приповерхностная концентрация  $O$ - и  $R$ -форм на расстоянии от поверхности электрода  $x = 0$  в моль/см<sup>3</sup>;  $f = \frac{F}{RT}$  – константа и  $k_S^{\text{изм}}$  – измеримая константа скорости электрохимической реакции. Размерности  $k_f$ ,  $k_b$  и  $k_S^{\text{изм}}$  одинаковые, см/с. Если считать катодный ток положительным, то и левая, и правая части производной плотности тока по потенциалу будут отрицательными. Сокращая обе части уравнения на  $-1$ , получаем величину проводимости реакции:

$$\frac{\partial i}{\partial E} = z^2 \cdot F \cdot f \cdot [\alpha \cdot k_f \cdot c(0) + (1 - \alpha) \cdot k_b \cdot c_R(0)]. \quad (4.17)$$

Обратная величина представляет сопротивление реакции  $R_p = R2$ :

$$R_p = \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2} \cdot \frac{1}{\alpha \cdot k_f \cdot c_0(0) + (1 - \alpha) \cdot k_b \cdot c_R(0)}. \quad (4.18)$$

Как следует из приведенного уравнения, это вещественное число, которое не зависит от частоты переменного тока.

В приведенных выше кинетических соотношениях все величины должны быть представлены в любой, но согласованной системе единиц. Однако во многих случаях расчеты основаны на справочных данных, полученных при различных условиях. Например, все стандартные потенциалы соответствуют активности ионов в растворе, равной 1 моль/дм<sup>3</sup> или 1 моль/л, коэффициенты  $a$  и  $b$  в уравнении Тафеля приводятся для десятичных логарифмов токов, выраженных в А/см<sup>2</sup>. В подобных случаях в уравнениях должен быть использован стандарт, численное значение которого в каждой системе измерения имеет определенное значение. Например, стандарт концентрации ( $c_{st}$ ), принятый при определении равновесного потенциала по уравнению Нернста  $c_{st} = 1$  моль/л = 0,001 моль/см<sup>3</sup> = 1000 моль/м<sup>3</sup>. Эти величины используются в тех случаях, когда размерности не сокращаются. В уравнении Нернста при расчете равновесного потенциала электрода, для которого вещество в окисленной или восстановленной форме находится в твердом состоянии, под знаком логарифма должно стоять отношение  $\left(\frac{c_{ox}}{c_{st}}\right)$ .

Если измерен импеданс обратимого, например медного, электрода при равновесном потенциале ( $E_p$ ), то для  $k_f$  получаем

$$\begin{aligned} k_f &= k_S^{\text{изм}} \exp[-\alpha \cdot z \cdot f(E_p - E^0)] = \\ &= k_S^{\text{изм}} \exp \left[ -\alpha \cdot z \cdot f \left( E^0 + \frac{1}{z \cdot f} \ln \left( \frac{c_O}{c_{st}} \right) - E^0 \right) \right], \end{aligned}$$

преобразуя это выражение, окончательно имеем:

$$k_f = k_S^{\text{изм}} \cdot c_O^{-\alpha} \cdot c_{st}^{\alpha}. \quad (4.19)$$

Аналогично для константы скорости обратного процесса при равновесном потенциале получаем:

$$k_b = k_S^{\text{изм}} \cdot c_O^{(1-\alpha)} \cdot c_{st}^{-(1-\alpha)}. \quad (4.20)$$

Введем величину тока обмена ( $i_0$ ), которая равна

$$i_0 = z \cdot F \cdot k_S^{\text{изм}} \cdot c_O^{(1-\alpha)} \cdot c_{st}^{\alpha}. \quad (4.21)$$

В этом случае из уравнения (4.18) с учетом значений констант прямой и обратной реакций (уравнения 4.15, 4.16) для  $Z_p = R_p = R2$ , получаем:

$$R_p = R2 = \frac{R \cdot T}{i_0 \cdot z \cdot F} \quad \text{и} \quad i_0 = \frac{R \cdot T}{R2 \cdot z \cdot F}. \quad (4.22)$$

Таким образом, зная сопротивление реакции, можно найти  $i_0$ . В рассматриваемом примере  $R2 = 30 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Если положить  $z = 2$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , то, с учетом известных постоянных,  $i_0 = 0,000428 \text{ A/см}^2 = 4,28 \text{ A/м}^2$ .

Приведенный на рис. 4.5 годограф можно получить лишь тогда, когда диффузия не играет заметной роли. Такая картина может наблюдаться в области высоких частот и при потенциалах электрода, близких к равновесному значению. Чаще на гладком электроде наблюдается более сложная картина, связанная с проявлением диффузионных ограничений при низких частотах.

## 4.5. Гладкий электрод с обратимой электрохимической реакцией и диффузионным транспортом окисленной и восстановленной форм. Импеданс Эршлера – Рэндлса

Импеданс электрода, который сочетает в себе сопротивление раствора, емкость двойного слоя и фарадеевский импеданс, носит название импеданса Эршлера – Рэндлса (Э – Р). Эквивалентная схема импеданса рабочего электрода представлена на рис. 4.6.

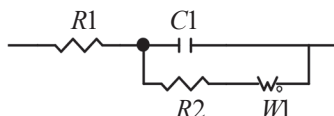


Рис. 4.6. Эквивалентная схема ячейки  
с импедансом Эршлера – Рэндлса

В эквивалентной схеме импеданса Эршлера – Рэндлса диффузия представлена элементом  $W1$  – классическим импедансом Варбурга.  $R2$  – сопротивление переноса заряда, которое при равновесном потенциале определяется уравнением (4.12),  $C1$  – емкость двойного слоя. Диаграмма Найквиста для такой схемы представлена на рис. 4.7.

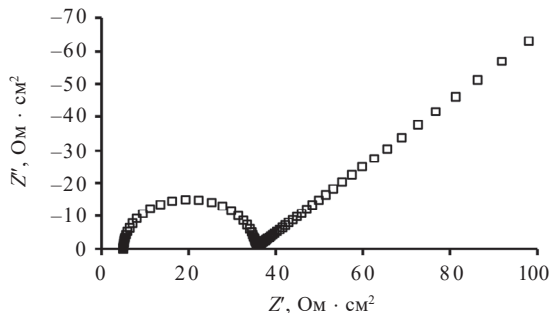


Рис. 4.7. Годограф импеданса Эршлера – Рэндлса  
в интервале частот  $0,001 \dots 1 \cdot 10^6$  Гц при следующих параметрах:  
 $R_{эл} = 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  $C_{дс} = 18 \text{ мкФ/см}^2$ ;  $R_p = 30 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  $W = 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$

### 4.5.1. Составляющие импеданс Эршлера – Рэндлса

Рассмотрим вначале только фарадеевскую ветвь импеданса, т. е. не будем учитывать емкость двойного слоя (рис. 4.8).

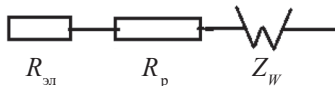


Рис. 4.8. Эквивалентная схема фарадеевского импеданса, включающего сопротивление раствора ( $R_{эл}$ ), сопротивление переноса заряда ( $R_p$ ) и диффузионный импеданс Варбурга ( $Z_W$ )

В реальной электрохимической системе выделить составляющую, соответствующую фарадеевскому импедансу, можно, если проводить измерения на низких частотах, когда импеданс двойного слоя становится очень большим. На рис. 4.9 представлены два годографа импеданса, один из которых соответствует общему импедансу ячейки, а второй – только его фарадеевской ветви.

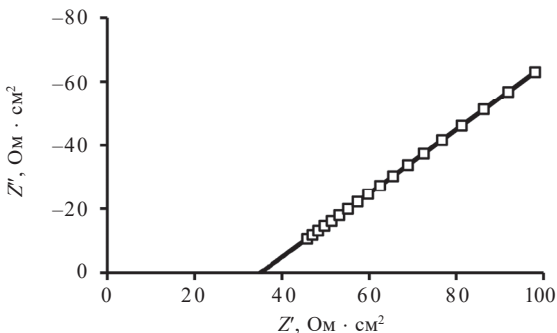


Рис. 4.9. Диаграмма Найквиста для импеданса Эршлера – Рэндлса с параметрами эквивалентной схемы, представленной на рис. 4.7 в области низких частот (0,001 ... 0,034 Гц, квадратные маркеры), и расчетные данные фарадеевского импеданса (сплошная линия) для широкой области частот (0,001 ... 1 000 000 Гц)

Из приведенных данных следует, что при экстраполяции низкочастотной части импеданса Э – Р на вещественную ось можно получить только сумму сопротивлений  $R_{эл}$  и  $R_p$ .

Остановимся подробнее на диффузионном импедансе Варбурга.

### 4.5.2. Диффузионный импеданс Варбурга

При наложении переменного тока на электрод возникает концентрационная волна, которая затухает по мере удаления от электрода. Изменяющееся концентрационное поле заряженных частиц порождает изменение потенциала электрода и плотности тока. Эти изменения приводят к сдвигу фаз между током и потенциалом, которые не могут быть представлены обычным конденсатором. Классический диффузионный импеданс Варбурга представляет комплексное сопротивление, обусловленное затухающим с расстоянием от электрода колебанием заряженных частиц – участников электродной реакции – при наложении переменного тока. Выражение, которое впервые было получено Варбургом, основано на предположении о полубесконечной диффузии к плоскому электроду при малой амплитуде переменного тока, так чтобы синусоидальный сигнал не искажался нелинейной поляризационной характеристикой электродного процесса.

Выражение для импеданса Варбурга при равновесном потенциале имеет вид:

$$Z_W = \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2 \sqrt{j \cdot \omega}} \left( \frac{1}{\sqrt{D_o} \cdot c_o} + \frac{1}{\sqrt{D_R} \cdot c_R} \right). \quad (4.23)$$

Здесь  $D$  и  $c$  с соответствующими индексами представляют коэффициенты диффузии и объемные концентрации  $O$  – окисленной и  $R$  – восстановленной форм.

Воспользуемся разными способами представления комплексных чисел:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{j}} &= -\sqrt{j} = e^{-j \cdot \frac{\pi}{4}} = \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) - j \cdot \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (1 - j). \end{aligned} \quad (4.24)$$



Импеданс Варбурга с помощью уравнения (4.24) можно записать в виде:

$$Z_W = \frac{1}{\sqrt{\omega}} \cdot W \cdot (1 - j), \quad (4.25)$$

где  $W$  – постоянная Варбурга:

$$W = \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2 \cdot \sqrt{2}} \left( \frac{1}{\sqrt{D_o} \cdot c_o} + \frac{1}{\sqrt{D_R} \cdot c_R} \right). \quad (4.26)$$

Из соотношения (4.25) следует, что в импедансе Варбурга вещественная и мнимая части равны по абсолютной величине и годограф должен представлять линию (см. рис. 4.9), тангенс угла наклона которой в координатах  $Re(Z_W) - Im(Z_W)$  равен 1. Импеданс Э – Р без учета емкости двойного слоя (схема на рис. 4.7) можно представить в координатах  $Z_W - \omega^{-0.5}$ . Тангенс угла наклона прямых линий на рис. 4.10 равен постоянной Варбурга  $W$ . Расстояние между линиями активной и реактивной составляющих равно сумме сопротивлений переноса и раствора электролита, т. е.  $R_p + R_{эл}$ .

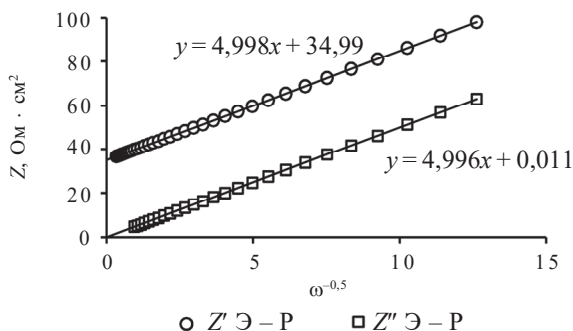


Рис. 4.10. Низкочастотная часть импеданса Эршлера – Рэндлса с параметрами, соответствующими годографу, приведенному на рис. 4.7

Этот же результат можно получить, если для анализа использовать данные, полученные по импедансу Э – Р, не исправленные на величину емкости двойного слоя, но взятые только в области

низких частот (см. рис. 4.10). Как видно на этом рисунке, составляющие вещественной и мнимой частей импеданса параллельны, а тангенс угла наклона соответствует постоянной Варбурга  $W \approx 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$ . На вещественной оси отсекается отрезок  $R_{\text{эл}} + R_{\text{р}} \approx 35 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Таким образом, если на достаточно гладком электроде при равновесном потенциале годограф импеданса имеет вид, представленный на рис. 4.6, то при высоких частотах определяют  $R_{\text{эл}}$ . В данном случае  $R_{\text{эл}} = 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , из суммы находят  $R_{\text{р}} = 35 - 5 = 30 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Приближенное значение емкости двойного слоя рассчитывают по уравнению (4.13). Частота, которой соответствует вершина дуги, примерно равна 309 Гц. Тогда  $C_d = 1/(2 \cdot \pi \cdot 309 \cdot 30) = 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ Ф/см}^2 = 17,2 \text{ мкФ/см}^2$ . Эта величина отличается от заложенного в расчет параметра 18 мкФ/см<sup>2</sup>. Возникшая погрешность связана с тем, что уравнение (4.13) выведено без учета диффузионных ограничений, что в данном случае не соответствует действительности.

*При поляризации обратимого электрода* приповерхностная концентрация будет отличаться от объемной в соответствии с уравнением Нернста:

$$\frac{c_0^{(s)}}{c_R^{(s)}} = \exp[z \cdot f \cdot (E - E^0)] = Q. \quad (4.27)$$

Потенциал обратимой полуволны при одинаковой толщине диффузионного слоя для *O*- и *R*-форм равен

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{1}{z \cdot f} \ln \left( \frac{D_R}{D_O} \right). \quad (4.28)$$

Введем обозначение

$$\gamma = \frac{D_O}{D_R}. \quad (4.29)$$

После умножения (4.27) на (4.29) и преобразования получим следующее выражение:

$$\begin{aligned}
 \gamma \cdot Q &= \exp \left[ z \cdot f \cdot (E - E^0) + \frac{z \cdot f}{z \cdot f} \cdot \ln \left( \frac{D_O}{D_R} \right) \right] = \\
 &= \exp \left[ z \cdot f \cdot \left( E - E^0 - \frac{1}{z \cdot f} \cdot \ln \left( \frac{D_R}{D_O} \right) \right) \right] = \\
 &= \exp \left[ z \cdot f \cdot \left( E - E_1 \frac{1}{2} \right) \right]. \tag{4.30}
 \end{aligned}$$

Потенциал обратимого электрода зависит от плотности тока по уравнению

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \left( \frac{i_{d,O} - i}{i} \cdot \frac{D_R}{D_O} \right). \tag{4.31}$$

Для выражения приповерхностных концентраций при неравновесном потенциале преобразуем (4.30) с учетом (4.31) к другому виду:

$$\begin{aligned}
 \gamma \cdot Q &= \exp \left[ z \cdot f \cdot (E - E^0) + \frac{z \cdot f}{z \cdot f} \ln \left( \frac{D_O}{D_R} \right) \right] = \\
 &= \exp \left( z \cdot f \cdot E^0 + \frac{zf}{zf} \ln \left( \frac{D_R}{D_O} \right) + \ln \left( \frac{i_{d,O} - i}{i} \right) - \right. \\
 &\quad \left. - z \cdot f \cdot E^0 + \ln \left( \frac{D_O}{D_R} \right) \right) = \frac{i_{d,O} - i}{i}. \tag{4.32}
 \end{aligned}$$

Для обратимого процесса приэлектродная концентрация с плотностью тока связана соотношением

$$\frac{c_O^{(s)}}{c_O} = \left( 1 - \frac{i}{i_{d,O}} \right). \tag{4.33}$$

Объединяя уравнения (4.32) и (4.33), получаем для окисленной формы:

$$c_O^{(s)} = c \cdot \frac{\gamma \cdot Q}{1 + \gamma \cdot Q}. \quad (4.34)$$

Из соотношения (4.27), подставляя в него (4.34), получаем выражение для восстановленной формы:

$$c_R^{(s)} = c_O^{(s)} \cdot \frac{\gamma}{1 + \gamma \cdot Q}. \quad (4.35)$$

Постоянная Варбурга по уравнению (4.26) включает в себя в этом случае приповерхностные концентрации  $O$ - и  $R$ -форм:

$$\begin{aligned} W &= \frac{RT}{z^2 \cdot F^2} \left[ \frac{1}{\sqrt{D_O} \cdot c_O^{(s)}} + \frac{1}{\sqrt{D_R} \cdot c_R^{(s)}} \right] = \\ &= \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2} \frac{\sqrt{D_R} \cdot c_R^{(s)} + \sqrt{D_O} \cdot c_O^{(s)}}{\sqrt{D_O D_R} \cdot c_O^{(s)} \cdot c_R^{(s)}} = \\ &= \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2 \cdot c_O} \cdot \frac{(\sqrt{D_R} + Q\sqrt{D_O})}{(1 + \gamma \cdot Q) \cdot \sqrt{D_O D_R}} \cdot \frac{(1 + \gamma \cdot Q)^2}{\gamma \cdot Q}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Далее преобразуем последний член в цепочке равенств (4.36). Для этого воспользуемся подстановкой  $\gamma \cdot Q$  из (4.30) и вынесем за скобки  $\sqrt{D_R}$ . В результате получаем новое равенство:

$$\begin{aligned} W &= \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2 \cdot c_O \cdot \sqrt{D_O}} \times \\ &\times \frac{1 + \sqrt{\gamma} \cdot Q}{1 + \gamma Q} \frac{\left[ 1 + \exp \left( z \cdot f \cdot (E - E_{1/2}) \right) \right]^2}{\exp \left( z \cdot f \cdot (E - E_{1/2}) \right)}. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Раскроем квадрат суммы в числителе последнего сомножителя и поделим его почленно на знаменатель. Полученный результат, обозначив показатель экспоненты через  $x$ , можно представить в виде:

$$4 \left( \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{2} \right)^2 = 4 \cdot \cosh^2 \left( \frac{x}{2} \right). \quad (4.38)$$

Окончательно для постоянной Варбурга в случае полностью обратимой реакции получаем

$$W = \frac{4 \cdot R \cdot T}{z^2 \cdot F^2 \cdot c_0 \cdot \sqrt{D_0}} \cdot \frac{1 + \sqrt{\gamma} \cdot Q}{1 + \gamma \cdot Q} \times \\ \times \cosh^2 \left( \frac{z \cdot f \cdot (E - E_{1/2})}{2} \right). \quad (4.39)$$

Это выражение отличается от уравнения, обычно приводимого в литературе, поскольку оно получено для плоского, а не для капяющего электрода. Отличие заключается в появлении дополнительного сомножителя  $\frac{1 + \sqrt{\gamma} \cdot Q}{1 + \gamma \cdot Q}$ , значения которого здесь колеблются в пределах 0,8–1,2. Для обратимых электродов отклонение от потенциала полуволны даже при достижении предельного диффузионного тока не очень значительное. Поэтому для полностью обратимого электрода постоянная Варбурга приблизительно равна первому сомножителю в уравнении (4.39).

Для обратимой реакции  $O + 2e = R$ , например, при равновесном потенциале, значениях  $C_0 = 0,001$  моль/см<sup>3</sup> и  $D_0 = 1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, постоянная Варбурга равна  $W \approx 4 \cdot 8,31 \cdot 298 / (2^2 \cdot 96\,500^2 \cdot 0,001 \cdot (1 \cdot 10^{-5})^{0,5}) = 0,084$  Ом · см<sup>2</sup> · с<sup>-1/2</sup>. При поляризации, если отношение коэффициентов диффузии (уравнение 4.29) принять равным 1, то величина  $W$  будет отличаться от значения при равновесном потенциале, последним сомножителем в уравнении (4.37). При отклонении от потенциала полуволны на 20 мВ при двух электронах, участвующих в реакции, этот сомножитель равен  $\left[ \cosh \left( \frac{2 \cdot 96\,500}{8,31 \cdot 298} \cdot 0,02 \right) \right]^2 = 1,741$ . Таким

образом, различие между постоянными Варбурга при равновесии и при поляризации может быть значительным.

#### 4.6. Гладкий электрод с необратимой электрохимической реакцией

Общий импеданс электрода с необратимой электрохимической реакцией состоит из двух слагаемых: вещественного, обусловленного сопротивлением реакции, и комплексного, представленного импедансом Варбурга:

$$Z_F = R_p + Z_W. \quad (4.40)$$

Здесь  $Z_F$  – фарадеевский импеданс:

$$Z_F = \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2} \cdot \frac{1}{\alpha \cdot k_f \cdot c_0(0) + (1 - \alpha) \cdot k_b \cdot c_R(0)} + \quad (4.41)$$

$$+ \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2} \cdot \frac{\frac{k_f}{\sqrt{j \cdot \omega \cdot D_O}} + \frac{k_b}{\sqrt{j \cdot \omega \cdot D_R}}}{\alpha \cdot k_f \cdot c_0(0) + (1 - \alpha) \cdot k_b \cdot c_R(0)}.$$

Второе слагаемое в (4.40) представляет импеданс Варбурга  $Z_W$ .

Выражение (4.40) с учетом сопротивления реакции (уравнение 4.17) можно переписать так, чтобы разделить вещественную и мнимую составляющие:

$$Z_W = \frac{R_p}{\sqrt{2\omega}} \cdot \left( \frac{k_f}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_b}{\sqrt{D_R}} \right) - j \cdot \frac{R_p}{\sqrt{2\omega}} \cdot \left( \frac{k_f}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_b}{\sqrt{D_R}} \right). \quad (4.42)$$

Приведенное уравнение запишем в виде

$$Z_W = \frac{1}{\sqrt{\omega}} \cdot W \cdot (1 - j), \quad (4.43)$$

где  $W$  – постоянная Варбурга:

$$W = \frac{R_p}{\sqrt{2}} \cdot \left( \frac{k_f}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_b}{\sqrt{D_R}} \right). \quad (4.44)$$

В случае обратимой электродной реакции удобно представить вещественные части уравнения 4.41 в виде функций концентраций. Для этого воспользуемся уравнениями (4.15) – (4.17) и представим вещественную часть  $Z_W$  в виде

$$W = \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2} \times \frac{1}{\left( \alpha \cdot k_s^{\text{изм}} \cdot c_O^{(1-\alpha)} \cdot c_R^\alpha + (1-\alpha) \cdot k_s^{\text{изм}} \cdot c_O^{(1-\alpha)} \cdot c_R^\alpha \right) \sqrt{2 \cdot \omega}} \times \left( \frac{k_f}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_b}{\sqrt{D_R}} \right). \quad (4.45)$$

Сократив подобные члены в знаменателе, получаем:

$$W = \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2} \cdot \frac{1}{k_s^{\text{изм}} \cdot c_O^{(1-\alpha)} \cdot c_R^\alpha \cdot \sqrt{2 \cdot \omega}} \left( \frac{k_f}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_b}{\sqrt{D_R}} \right). \quad (4.46)$$

В случае, когда  $k_f \gg k_b$  или восстановленная форма отсутствует в растворе, выражение для  $W$  приобретает более простой вид, поскольку  $k_f$  заменяют его выражением (уравнение 4.19) и сокращают числитель и знаменатель:

$$W = \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2 \cdot c_O \sqrt{2 \cdot D_O}}. \quad (4.47)$$

Значение постоянной Варбурга в форме (4.44) или (4.47) находят по экспериментальному годографу с помощью подбора, если в математическом обеспечении прибора имеется классический элемент Варбурга, описывающий полубесконечную диффузию. Этот элемент характеризуется единственным параметром  $W$ . Как следует из формулы (4.43), только на основе одного годографа получить все константы, входящие в постоянную Варбурга, не удастся. Однако сам вид зависимости отражает наличие диффузионных ограниче-

ний. Представим вначале частотную зависимость, которую описывает уравнение (4.43). Эквивалентная схема, с учетом сопротивления электролита ( $R1$ ), изображена на рис. 4.11.

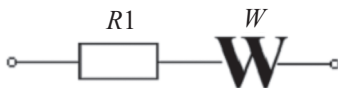


Рис. 4.11. Эквивалентная схема электрода с необратимой химической реакцией:

$R1$  – сопротивление раствора;  $W$  – элемент Варбурга (его импеданс представлен уравнением 4.43)

Выражение для импеданса Варбурга получено в предположении, что диффузионный слой является полубесконечным, т. е. простирается от поверхности электрода и уходит вглубь раствора. Расчет по этой схеме представлен на рис. 4.12.

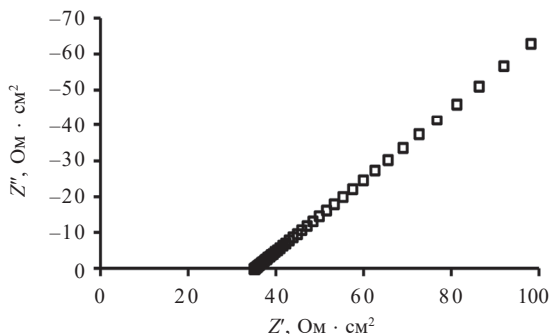


Рис. 4.12. Годограф импеданса схемы рис. 4.11 с параметрами:

$R1 = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  $R_p = 30 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  $k_f = 2,34 \cdot 10^{-5} \text{ см/с}$ ;  $k_b = 4,27 \cdot 10^{-10} \text{ см/с}$ ;  
 $D_O = D_R = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , при которых  $W = 2,97 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-0,5}$

Величину  $W$  из результатов измерения импеданса можно найти, воспользовавшись уравнением (4.2). Для этого из данных рис. 4.12 следует взять любое значение  $Z''$  с обратным знаком, например,  $20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  и умножить на значение корня квадратного из частоты, при которой эта величина была получена:

$$\omega^{1/2} = \sqrt{2\pi \cdot f} = \sqrt{2 \cdot \pi \cdot 0,003467} = 0,148 \text{ с}^{-1/2}.$$



чаем  $W = 20 \cdot 0,148 = 2,96 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$ . Это значение близко к принятому в расчете элементу эквивалентной схемы.

Константы, соответствующие катодному и анодному процессам, зависят от потенциала поляризации. Если потенциал электрода сильно сдвинуть в катодную или анодную сторону, то в уравнении (4.41) сохранятся только катодные или анодные составляющие. Предположим, что преобладает катодный процесс. Тогда можно для фарадеевского импеданса записать:

$$Z_F = \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2} \cdot \frac{1}{\alpha \cdot k_f \cdot c(0)} + \frac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2} \cdot \frac{\frac{k_f}{\sqrt{j \cdot \omega \cdot D_0}}}{\alpha \cdot k_f \cdot c_0(0)}. \quad (4.48)$$

При практическом применении спектрального анализа импеданса часто обнаруживается, что экспериментальные данные для диффузии конечной длины не могут быть аппроксимированы уравнением (4.44) или уравнением (4.47). Например, в случае поглощения водорода палладием низкочастотный (отражающий) импеданс не является строго емкостным, в этом случае график на комплексной плоскости немного сплюснутый. В таких случаях для пропускающей границы используют так называемый обобщенный элемент Варбурга конечной длины.

Физическая интерпретация такой замены связана с неравномерностью диффузии или несколькими путями для диффузии, существующими в системе и соответствующими применению элемента постоянной фазы (*CPE*) для модели диффузии. Макдональдом с сотрудниками было получено точное решение для импеданса конечномерной диффузии при участии обоих отрицательных и положительных подвижных зарядов. Предполагается, что такие условия выполняются в разбавленных растворах электролитов и в плохих проводящих твердых телах.

В математическом обеспечении некоторых приборов (например, Solartron) такой элемент, как классическая постоянная Варбурга, отсутствует. Используют два конечномерных типа диффузионного импеданса: с проницаемой границей – трансмиссионный (короткий) и с отражающей границей (открытый). Собственно комп-

лексное сопротивление в обоих случаях обусловлено возникновением концентрационной волны, но решение диффузионного уравнения Фика, которое лежит в основе выражения для импеданса, строится для различных граничных условий. В конечномерном трансмиссионном импедансе диффузионный слой имеет определенную толщину ( $l$ ) и в нем существует градиент концентрации частиц, участвующих в реакции и проходящих через диффузионный слой.

Для трансмиссионного импеданса (*short* в программе ZView) используется выражение:

$$Z_{W_s} = R_D \cdot \tanh((T \cdot j \cdot \omega)^p) / ((T \cdot j \cdot \omega)^p). \quad (4.49)$$

Программа оперирует тремя параметрами, которые соответствуют  $W_s/R$  – произведению ( $R_D \cdot T^{1/2}$ ),  $W_s/T$  – коэффициенту пропорциональности  $CPE(T)$  и  $W_s/P$  – безразмерному показателю степени ( $p$ ), который имеет фиксированное значение  $p = 0,5$ . Чтобы получить связь коэффициентов модели с электрохимическими параметрами, приведем решение этой задачи с учетом физико-химических постоянных электрохимических процессов:

$$Z_W = R_p \cdot k_f \cdot (j \cdot \omega \cdot D_O)^{-1/2} \tanh((j \cdot \omega \cdot l^2 / D_O)^{1/2}). \quad (4.50)$$

Здесь  $l$  – конечная толщина диффузионного слоя, см. Перемножив размерности всех величин перед безразмерным тангенсом в правой части уравнения (4.50), исключая  $\omega$ , получаем Ом  $\cdot$  см<sup>2</sup>  $\cdot$  с<sup>-1/2</sup>. Эта размерность соответствует постоянной Варбурга, а величина совпадает с выражением (4.44) без учета обратной реакции, т. е.

$$W\sqrt{2} = R_p \cdot k_f \cdot D_O^{-1/2}. \quad (4.51)$$

Возвращаясь к уравнению (4.49) для трансмиссионного (*short*) импеданса Варбурга, отметим, что уже при аргументе гиперболического тангенса, равном 5, его величина равна 1. Поэтому при высоких частотах из (4.49) при  $p = 0,5$  получаем

$$\begin{aligned} Z_{W_s} &= \frac{R_D}{(T \cdot j \cdot \omega)^p} = \frac{R_D}{\sqrt{T}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} (1 - j) = \\ &= W \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} (1 - j). \end{aligned} \quad (4.52)$$

Таким образом, в высокочастотной области по тангенсу угла наклона вещественной и мнимой частей импеданса Варбурга *short* можно найти константу классического диффузионного импеданса. Область частот, где это условие выполняется, зависит от толщины диффузионного слоя, которая определяет  $T$ . В свою очередь, для  $T$  из сопоставления уравнений (4.49) и (4.50) получаем

$$T = \frac{l^2}{D_0}. \quad (4.53)$$

С другой стороны, из уравнения (4.49) и (4.50) следует, что

$$\frac{R_D}{\sqrt{T}} = R_p \cdot k_f \cdot D_0^{-1/2} = W \cdot \sqrt{2}. \quad (4.54)$$

В заключение дадим подборку соотношений между коэффициентами модели  $W_s$  в программе ZView и электрохимическими параметрами:

$$W_s/R \rightarrow \sqrt{2} \cdot W \cdot \sqrt{T} = \sqrt{2} W \cdot l / \sqrt{D_0} = R_D, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; \quad (4.55)$$

$$W_s/T \rightarrow \frac{l^2}{D_0} = \frac{R_D^2}{2W^2}, \text{ с}.$$

На рис. 4.9 приведен годограф импеданса Варбурга для трансмиссионного слоя в широкой области частот (0,001–100 000 Гц). При высоких частотах трансмиссионный импеданс переходит в классический импеданс Варбурга (уравнение 4.42). Действительно,

в соответствии с уравнением (4.50)  $\frac{R_D}{\sqrt{T}} = W \cdot \sqrt{2}$ , а гиперболический тангенс при вещественном множителе в аргументе, как указывалось, уже при 5 равен единице. Поэтому уравнение (4.50) переходит в зависимость (4.52), и из начального, высокочастотного, участка (рис. 4.13) можно найти  $W$ .

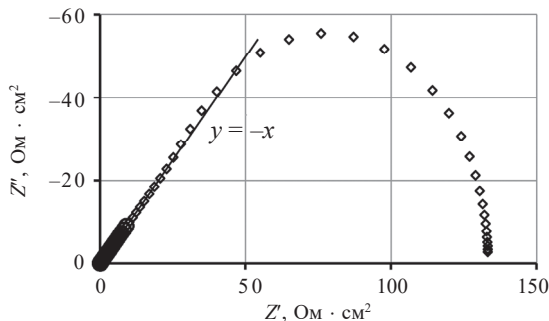


Рис. 4.13. Годограф импеданса Варбурга для трансмиссионного слоя при  $W_s/R = 133,2 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ,  $W_s/T = 10 \text{ с}$  и  $W_s/P = 0,5$ .

Жирная линия, выходящая из начала координат, соответствует линейной высокочастотной области, тонкая линия – аппроксимации по уравнению  $y = x$

Линейный участок на рис. 4.13 имеет тангенс угла наклона, равный  $|1|$ , что указывает на соблюдение в этой области частот условий полубесконечной диффузии.

При  $\omega \rightarrow 0$  значение гиперболического тангенса приближается к его аргументу, и в уравнении (4.49)  $Z_{W_s} \rightarrow R_D$  и на оси  $Z'$  отсекается величина, равная

$$\frac{W_s}{R} = R_D = W\sqrt{2 \cdot T} = R_p \cdot k_f \cdot l/D_0.$$

Рассмотрим пример, который лежит в основе построения годографа на рис. 4.13. Построим линейную часть этого графика в координатах  $Z' - \omega^{-1/2}$ , рис. 4.14.

Уравнение линии тренда на рис. 4.14 практически исходит из 0. Тангенс угла наклона численно соответствует постоянной Варбурга. Таким образом,  $W = 29,78 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$ . Проверим справедливость соотношения (4.55). При расчете для импеданса на рис. 4.13 использовали параметр  $W_s/T = 10$ . Поэтому  $W_s/R = 29,78 \cdot (2 \cdot 10)^{1/2} = 133,18 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , что практически соответствует значению, принятому при расчете.

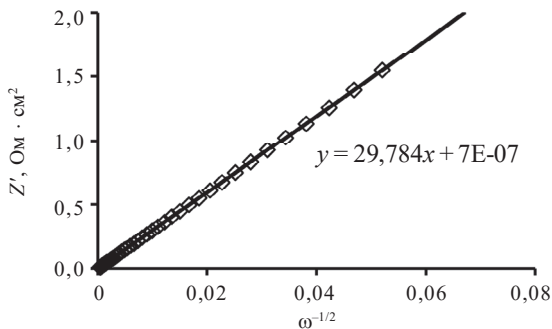


Рис. 4.14. Линейный высокочастотный участок короткого импеданса трансмиссионного слоя рис. 4.13, по которому определяют постоянную Варбурга

Рассмотрим последовательность расчета элементов эквивалентной схемы импеданса Эршлера – Рэндлса по экспериментальным данным. На рис. 4.15 приведен импеданс электрохимической ячейки для заданных параметров.

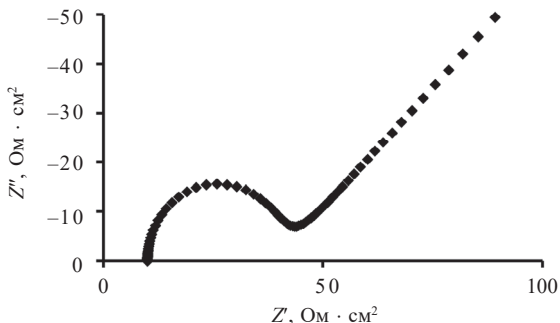


Рис. 4.15. Рассчитанный годограф импеданса Эршлера – Рэндлса.

Значения параметров:  $R_1 = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  $C_1 = 18 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^2$ ;

$R_2 = R_p = 30 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  $W = 49,79 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-0,5}$

По схеме рис. 4.4 общий импеданс Эршлера – Рэндлса можно представить в виде суммы:

$$Z_{\text{я}} = R_1 + Z_{\text{п}}. \quad (4.56)$$

Здесь  $Z_{\pi}$  – часть импеданса, включающая две параллельные ветви (см. рис. 4.4) Поскольку экспериментальный годограф импеданса имеет вид, подобный приведенному на рис. 4.15, то из активной составляющей можно вычесть сопротивление раствора  $R_1$ . Эта величина представлена отрезком, отсекаемым дугой на оси  $Z'$ . Полученный импеданс  $Z_{\pi}$  представлен на рис. 4.16.

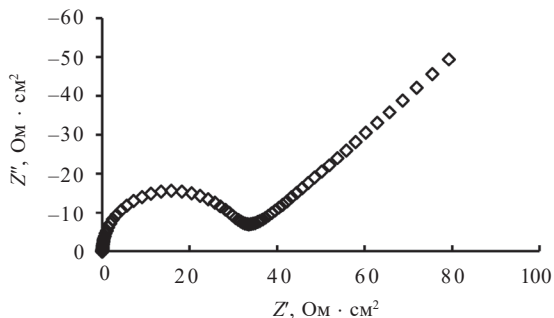


Рис 4.16. Годограф импеданса, представленного на рис. 4.15, после учета сопротивления раствора

Импеданс  $Z_{\pi}$  в одной из параллельных ветвей имеет емкость двойного слоя  $C_1$ . При высоких частотах сопротивление этой ветви уменьшается и при  $\omega \rightarrow \infty$  мнимая составляющая стремится к емкости двойного слоя  $1/(-Z''_{\pi} \cdot \omega) \rightarrow C_1$ . Емкость  $C_1$  можно получить, используя всего одно измерение  $Z''$  при самой большой частоте. Например, для данных, приведенных на рис. 4.16, при  $f = 20\,893$  Гц,  $Z'' = -0,42309$ . Следовательно,  $C_1 = 1/(2 \cdot 3,14 \cdot 20\,893 \cdot 0,42309) = 1,80 \cdot 10^{-5}$  Ф/см<sup>2</sup>. Для серии частот экспериментальные результаты можно представить на графике (см. рис. 4.16).

Как видно из рис. 4.17, в пределе емкость стремится к величине 18 мкФ/см<sup>2</sup>.

Импеданс  $Z_{\pi}$  можно представить в виде измеренных величин:

$$Z_{\pi} = Z'_1 - j \cdot Z''_{\pi}. \quad (4.57)$$

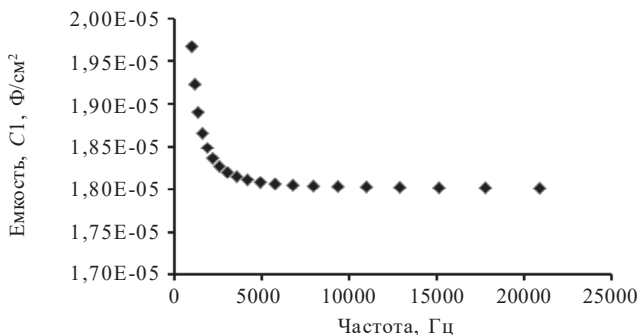


Рис. 4.17. Зависимость емкостной составляющей импеданса  $Z_n$  от частоты

Для исключения двойнослойной емкости необходимо использовать проводимость (адмитанс):

$$\frac{1}{Z_n} = \frac{Z'_n}{(Z'_n)^2 + (Z''_n)^2} + j \cdot \frac{Z''_n}{(Z'_n)^2 + (Z''_n)^2}. \quad (4.58)$$

Из второго слагаемого при всех частотах вычитают емкостный адмитанс  $j \cdot \omega \cdot C$  и получают набор значений комплексной проводимости, исправленной на двойнослойную емкость, т. е. фарадеевский адмитанс:

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{Z'_n}{(Z'_n)^2 + (Z''_n)^2} + j \cdot \left( \frac{Z''_n}{(Z'_n)^2 + (Z''_n)^2} - \omega \cdot C1 \right). \quad (4.59)$$

Чтобы получить компоненты фарадеевского импеданса, надо умножить знаменатель на сопряженный множитель, обратить дробь и разделить вещественную и мнимую части. Для пояснения этих расчетов приведем фрагмент обработки экспериментальных данных в пакете Excel.

Полностью измерения и расчеты, выполненные для всего диапазона частот, указанных в табл. 4.1, содержат 74 точки и представлены на графике рис. 4.18.

Т а б л и ц а 4.1

**Фрагмент результатов измерений и расчета составляющих  
фарадеевского импеданса**

Час- тота, Гц	$Z'$	$Z''$	$1 /$ $(2\pi f Z'')$	$Z' /$ $(Z'^2 + Z''^2)$	$Z'' /$ $(Z'^2 + Z''^2)$	$1/Z''_{\text{н}} -$ $\omega C =$ $= 1/Z'_F$	$Z'_F$	$Z''_F$
20 893	0,0059	-0,4231	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$3,32 \cdot 10^{-2}$	2,36	$1,48 \cdot 10^{-4}$	30,1	-0,135
17 783	0,0082	-0,4970	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$3,32 \cdot 10^{-2}$	2,01	$1,68 \cdot 10^{-4}$	30,1	-0,153
15 136	0,0113	-0,5839	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$3,32 \cdot 10^{-2}$	1,71	$1,75 \cdot 10^{-4}$	30,2	-0,159
...	...	...	...	...	...	...	...	...
0,162	79,214	-49,428	0,0199	$9,09 \cdot 10^{-3}$	$5,67 \cdot 10^{-3}$	$5,65 \cdot 10^{-3}$	79,4	-49,4

Фарадеевский импеданс описывается уравнением 4.40, в котором  $R_p$  является частотно независимой величиной. Сопротивление реакции на графике соответствует отрезку, отсекаемому годографом на оси абсцисс и  $R_p = 30 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ .

Метод расчета постоянной Варбурга описан выше. Используем для расчета значение  $Z'_F$  в последней строке табл. 4.1:

$$W = (79,4 - 30) \cdot (2 \cdot 3,14 \cdot 0,162)^{0,5} = 49,83.$$

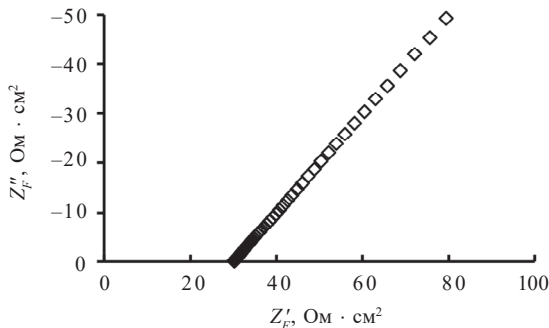


Рис. 4.18. Частотная зависимость компонентов фарадеевского импеданса, выделенного из импеданса Эршлера – Рэндлса



Полученное значение в пределах округлений при расчетах совпадает с величиной, приведенной в подписи к рис. 4.15. Таким образом, все элементы эквивалентной схемы импеданса  $\mathcal{Z} - R$  рассчитаны непосредственно из экспериментальных данных. Получить кинетические константы и физико-химические параметры по этим величинам можно по уравнениям, приведенным выше.

#### 4.7. Твердый электрод с электрохимической реакцией

Твердый электрод обладает, как правило, шероховатой (фрактальной) поверхностью. В присутствии окислительно-восстановительной реакции без диффузионных ограничений импеданс системы описывается электрической эквивалентной схемой, изображенной на рис. 4.19.

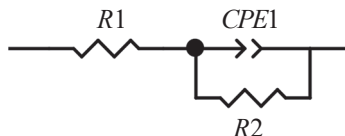


Рис. 4.19. Эквивалентная схема электрода с электродной реакцией, протекающей на шероховатой (фрактальной) поверхности; параллельно включено сопротивление переноса заряда  $R2$

Замена двойнослойной емкости на  $CPE$  приводит к изменению уравнения для импеданса такой системы:

$$Z = R1 + \frac{1}{(j \cdot \omega)^p \cdot T + \frac{1}{R2}}. \quad (4.60)$$

Элемент постоянной фазы, который включают в этом случае в эквивалентную схему, способен отражать более широкий спектр процессов по сравнению с емкостью на гладком электроде.

### Определение емкости двойного слоя

В случае, когда поверхность металлического электрода является фрактальной, экспоненциальный показатель может находиться в интервале  $0 + \varepsilon < p < 1 - \varepsilon$ , где  $\varepsilon \leq 0,2$ . Это означает, что элемент постоянной фазы представляет искаженное сопротивление ( $0 + \varepsilon$ ) или емкость ( $1 - \varepsilon$ ). Таким образом, импеданс  $CPE$ , независимо от наличия электродной реакции ( $R2$  в схеме на рис. 4.19), содержит резистивную составляющую, параллельную емкостной составляющей. Поэтому «двойнослойная емкость», рассчитанная как  $1/(Z''_{CPE} \cdot \omega)$ , зависит от частоты и не подходит для ее определения. Для оценки двойнослойной емкости в присутствии электрохимической реакции на электроде более приемлемыми можно считать две величины:  $T_{эфф}$  – эффективную емкость и  $C_d$  – среднюю двойнослойную емкость. Первая величина определяется соотношением

$$T_{эфф} = -\sin\left(\frac{p \cdot \pi}{2}\right) \cdot \frac{1}{Z''_{CPE} \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^p}. \quad (4.61)$$

$T_{эфф}$  имеет размерность  $\Phi \cdot c^{p-1}$  и зависит от показателя  $p$  и частоты (рис. 4.20). В случае, если  $p = 1$ , величина  $T_{эфф}$  измеряется в фарадах.

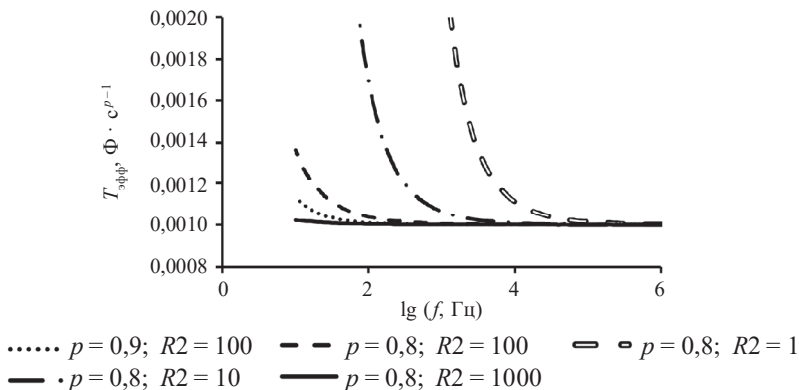


Рис. 4.20. Зависимость  $T_{эфф}$  от частоты, показателя  $p$  и сопротивления переноса заряда  $R2$ . Значения  $R2$  и  $p$  указаны на графике, остальные параметры эквивалентной схемы:

$$R1 = 10 \text{ Ом}, T = 0,001 \Phi \cdot c^{p-1}$$

Фактически,  $T_{\text{эфф}}$  показывает, насколько найденное значение емкости соответствует представлению о двойнослойной емкости. Наиболее точным будет определение емкости ДЭС при высоком значении  $R2$ . Естественно, при значении  $p$ , близком к 1, емкость определяется точнее.

Бруг предложил модель, которая позволяет оценить среднюю двойнослойную емкость,  $C_d$  по поведению  $CPE$ . Модель содержит сопротивление раствора ( $R1$ ) и последовательно включенное звено  $R2$  и  $CPE$ , которое соответствует границе электрод – электролит.

$$C_d = T^{1/p} \cdot \left( \frac{1}{R1} + \frac{1}{R2} \right)^{(1-1/p)} . \quad (4.62)$$

В качестве значения  $T$  следует подставлять параметр, который подобран при аппроксимации экспериментального годографа для схемы, содержащей  $Z_{CPE}$ . Другой вариант расчета двойнослойной емкости предложили Хсу и Мансфелд, применимый к случаям, когда на комплексной плоскости наблюдается полуокружность:

$$C_d = T \cdot (\omega_B)^{p-1}, \quad (4.63)$$

где  $\omega_B$ , как и ранее, – частота, соответствующая максимуму мнимой части (соответствует вершине полуокружности). Эта частота может быть вычислена как

$$\omega_B = \left( \frac{1}{R2 \cdot T} \right)^{1/p} . \quad (4.64)$$

Подставив 4.64 в 4.63, для расчета емкости в присутствии электрохимической реакции получили

$$C_d = T^{1/p} \left( \frac{1}{R2} \right)^{1-1/p} . \quad (4.65)$$

Соотношение Бруга, по-видимому, более универсальное. Сравнение результатов расчетов по обеим формулам показано на рис. 4.21.

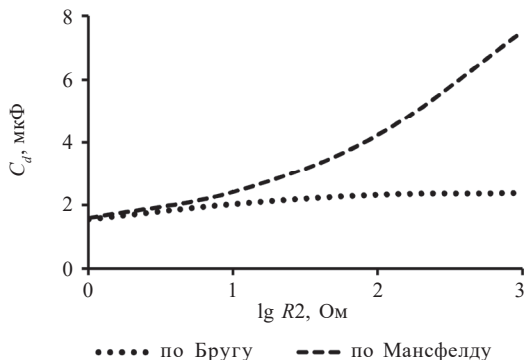


Рис. 4.21. Сравнение величин межфазной емкости  $C_d$  по Бругу и Мансфелду (по уравнениям (4.62) и (4.65)) как функции сопротивления переноса заряда,  $R_2$ .

Параметры при расчете:  $R_1 = 10 \text{ Ом}$ ;  $T = 20 \text{ мкФ} \cdot \text{с}^{p-1}$ ;  $p = 0,8$

Различия между этими двумя уравнениями связаны с присутствием добавочной величины  $1/R_1$  в формуле Бруга. Очевидно, что величина, полученная по модели Мансфелда, очень чувствительна к величине  $R_2$ , и отклонения между полученными значениями  $C_d$  увеличиваются с увеличением  $R_2$ . Экспериментально также обнаружено, что при уменьшении параметра  $p$  величина  $T$  увеличивается (см. рис. 4.20). В таких случаях формула Бруга дает более гладкую функцию  $C_d$  от сопротивления реакции, поскольку она пропорциональна  $T^{1/p}$ .

### *Твердый электрод с необратимой реакцией*

Эквивалентная схема электродного процесса при необратимой электрохимической реакции, не осложненной диффузией, представлена на рис. 4.22. Здесь емкость заменена на элемент постоянной фазы, поскольку на твердом электроде практически всегда возникает дисперсия емкости, обусловленная сложным рельефом поверхности.

Экспериментальный годограф импеданса в этом случае представляет собой дугу с центром ниже вещественной оси (рис. 4.23).

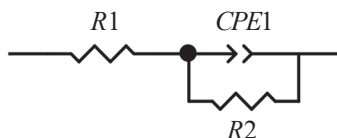


Рис. 4.22. Эквивалентная схема твердого электрода с необратимой электрохимической реакцией

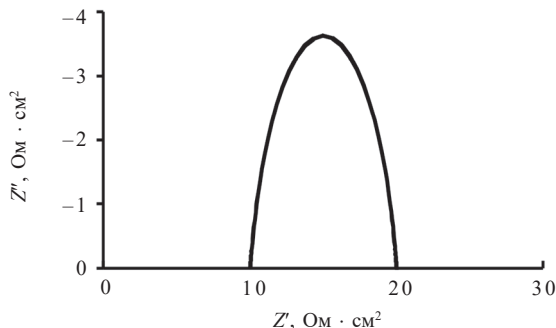


Рис. 4.23. Годограф импеданса эквивалентной схемы, приведенной на рис. 4.22, с параметрами:

$$R1 = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; R2 = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; T = 0,0002 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-0,8}; p = 0,8$$

Сопротивление реакции определяют из данных по подбору элементов эквивалентной схемы с помощью математического обеспечения прибора, на котором проводят измерения. Дуга слева на оси абсцисс отсекает отрезок, соответствующий сопротивлению раствора ( $R1$ ), а справа сумму  $R1 + R2$ . Расчет емкости ДЭС выполняют по формуле (4.62):

$$\begin{aligned} C_d &= 0,0002^{(1/0,8)} \cdot (1/10 + 1/10)^{(1 - 1/0,8)} = \\ &= 0,00003557 \text{ Ф/см}^2 = 35,57 \text{ мкФ/см}^2. \end{aligned}$$

*Электрод с необратимой реакцией и импедансом Варбурга*

Рассмотрим случай, когда в электрохимической реакции участвуют окисленная и восстановленная формы при доставке и отводе реагентов за счет диффузии. Предполагается, что реализуется полубесконечная линейная диффузия, но в импедансе Эршлера –

Рэндлса заменяют двойнослойную емкость на элемент постоянной фазы  $Z_{CPE}$ . Структура модели показана на рис. 4.24. Вид годографа импеданса представлен на рис. 4.25.

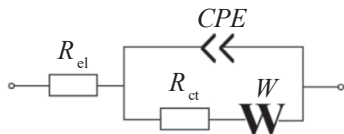


Рис. 4.24. Эквивалентная схема импеданса Эршлера – Рэндлса с элементом  $Z_{CPE}$

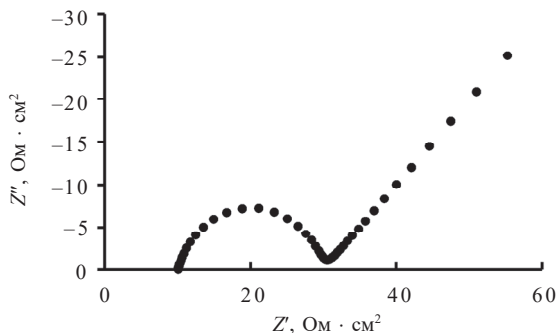


Рис. 4.25. Годограф импеданса эквивалентной схемы рис. 4.24 в диапазоне частот 1 МГц – 0,001 Гц с элементами:

$R_1 = 10 \text{ Ом}$ ;  $R_2 = 20 \text{ Ом}$ ;  $T = 0,0002 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{с}^p$ ;  $p = 0,8$ ;  $W = 2 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-0,5}$

*Твердый электрод с электрохимической реакцией и диффузионным слоем ограниченной толщины*

В этом случае трансмиссионный слой имеет конечную толщину  $l$ . Диффузионный импеданс моделируется трансмиссионным «коротким» или ограниченным импедансом Варбурга. Эквивалентная схема представлена на рис 4.26.

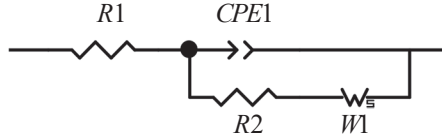


Рис. 4.26. Эквивалентная схема электрода с конечным импедансом Варбурга

Этот вид импеданса часто используется для описания электрохимических процессов на пористых электродах. Общий импеданс может быть представлен формулой

$$Z(\omega) = R1 + \left( T \cdot \omega^p \cdot \left( \cos\left(\frac{\pi \cdot p}{2}\right) + j \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot p}{2}\right) \right) + \right. \\ \left. + \left( R2 + W \cdot T \cdot (j \cdot \omega)^{-0.5} \cdot \tanh\left(\frac{j \cdot \omega \cdot W \cdot R^2}{W \cdot T^2}\right)^{0.5} \right)^{-1} \right)^{-1} . \quad (4.66)$$

Для расчета электрохимических характеристик процесса необходимо формальное соотношение, включающее параметры граничного Варбурга, представить в виде кинетических и физико-химических свойств системы.

$$Z(\omega) = R1 + \left( T \cdot \omega^p \cdot \left( \cos\left(\frac{\pi \cdot p}{2}\right) + j \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot p}{2}\right) \right) + \right. \\ \left. + \left( R2 - \frac{a_z + j \cdot b_z}{d_z} \right)^{-1} \right)^{-1} . \quad (4.67)$$

Здесь введены следующие дополнительные параметры:

$$a_z = \frac{\sqrt{2}}{2} W(e^{2 \cdot H} + 2e^H \sin H - 1),$$

$$b_z = \frac{\sqrt{2}}{2} W(2e^H \sin H - e^{2 \cdot H} + 1),$$

$$d_z = \sqrt{\omega} (e^{2 \cdot H} + 2e^H \cos H + 1),$$

$$\text{где } H = -\frac{R_D \sqrt{2 \cdot \omega}}{W}.$$

Импеданс эквивалентной схемы рис. 4.26 приведен на рис. 4.27. Характерной особенностью импеданса в присутствии конечно-мерной диффузии является приближение активной составляющей при  $\omega \rightarrow 0$  к конечной величине.

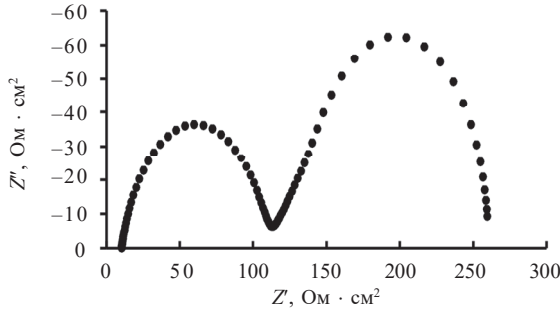


Рис. 4.27. Годограф импеданса эквивалентной схемы рис. 4.26 в диапазоне частот 1 МГц – 0,001 Гц с элементами:

$$R1 = 10 \text{ Ом}; R2 = 20 \text{ Ом}; T = 0,00002 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{с}^p; p = 0,8;$$

$$W_s/T = 2 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-0,5}; W_s/R = RD = 150 \text{ Ом}$$

Полученные значения параметров эквивалентной схемы используют для расчета констант электрохимических реакций ( $k_f$  или  $k_b$ ), коэффициента диффузии ( $D_O$  или  $D_R$ ), толщины трансмиссионного слоя, емкости двойного слоя. Для этого надо воспользоваться формулами (4.54)–(4.56) и дополнительными данными, полученными по результатам поляризационных измерений.



## 4.8. Индивидуальные расчетные задания

**Задание 1.** По приведенным данным построить диаграмму  $Z'-Z''$  (Найквиста). Найти параметры эквивалентной схемы:



$Freq, \text{ Гц}$	$Z'(a), \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Z''(b), \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Freq, \text{ Гц}$	$Z'(a), \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Z''(b), \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
1 000 000	30,001	-0,00346	10 471,29	30,043	-0,13283
812 831	30,001	-0,00409	8 511,38	30,051	-0,15675
660 693	30,002	-0,00483	6 918,31	30,06	-0,18499
537 032	30,002	-0,0057	5 623,41	30,071	-0,21829
436 516	30,002	-0,00672	4 570,88	30,084	-0,25759
354 813	30,003	-0,00794	3 715,35	30,1	-0,30395
288 403	30,003	-0,00937	3 019,95	30,118	-0,35863
234 423	30,004	-0,01106	2 454,71	30,139	-0,42311
190 546	30,004	-0,01305	1 995,26	30,165	-0,49916
154 882	30,005	-0,0154	1 621,81	30,195	-0,58882
125 893	30,006	-0,01818	1 318,26	30,231	-0,6945
102 329	30,007	-0,02146	1 071,52	30,274	-0,81905
83 176,38	30,008	-0,02533	870,96	30,324	-0,96579
67 608,30	30,01	-0,02989	707,95	30,384	-1,1386
54 954,09	30,011	-0,03528	575,44	30,456	-1,3421
44 668,36	30,014	-0,04164	467,74	30,542	-1,5814
36 307,81	30,016	-0,04915	380,19	30,644	-1,863
29 512,09	30,019	-0,05801	309,03	30,767	-2,1938
23 988,33	30,022	-0,06847	251,19	30,914	-2,5822
19 498,45	30,026	-0,0808	204,17	31,091	-3,0377
15 848,93	30,031	-0,09537	165,96	31,305	-3,5713
12 882,50	30,037	-0,11255	134,90	31,564	-4,1953

## Окончание таблицы

<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>	<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>
109,65	31,877	-4,9237	0,2692	123,71	-12,96
89,125	32,26	-5,7719	0,2188	124,85	-11,189
72,444	32,726	-6,7568	0,1778	125,77	-9,628
58,884	33,298	-7,8962	0,1445	126,51	-8,2618
47,863	34	-9,2084	0,1175	127,12	-7,0737
38,905	34,864	-10,711	0,0955	127,61	-6,0455
31,623	35,929	-12,419	0,0776	128,02	-5,159
25,704	37,242	-14,343	0,0631	128,35	-4,3972
20,893	38,858	-16,485	0,0513	128,62	-3,7441
16,982	40,842	-18,834	0,0417	128,85	-3,1854
13,804	43,263	-21,362	0,0339	129,04	-2,7082
11,220	46,193	-24,016	0,0275	129,19	-2,3011
9,120	49,695	-26,714	0,0224	129,32	-1,9544
7,413	53,814	-29,341	0,0182	129,43	-1,6592
6,026	58,562	-31,757	0,0148	129,52	-1,4082
4,898	63,901	-33,802	0,0120	129,6	-1,1948
3,981	69,738	-35,316	0,0098	129,66	-1,0135
3,236	75,917	-36,168	0,0079	129,71	-0,85957
2,630	82,237	-36,28	0,0065	129,76	-0,72889
2,138	88,48	-35,639	0,0052	129,79	-0,61799
1,738	94,435	-34,307	0,0043	129,83	-0,52391
1,413	99,933	-32,402	0,0035	129,85	-0,4441
1,148	104,86	-30,078	0,0028	129,88	-0,37643
0,9333	109,16	-27,496	0,0023	129,9	-0,31904
0,7586	112,84	-24,806	0,0019	129,91	-0,27039
0,6166	115,93	-22,129	0,0015	129,92	-0,22914
0,5012	118,5	-19,558	0,0012	129,94	-0,19418
0,4074	120,6	-17,152	0,0010	129,95	-0,16454
0,3311	122,32	-14,948			

**Задание 2.** По приведенным данным построить диаграмму  $Z'-Z''$  (Найквиста). Найти параметры эквивалентной схемы:

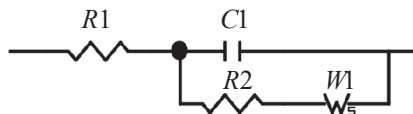


<i>Freq</i>	$Z'(a)$	$Z''(b)$	<i>Freq</i>	$Z'(a)$	$Z''(b)$
1 000 000	30	−0,01592	8 511,38	30,05	−1,8686
812 831	30	−0,01958	6 918,31	30,076	−2,298
660 693	30	−0,02409	5 623,41	30,114	−2,8256
537 032	30	−0,02964	4 570,88	30,173	−3,4733
436 516	30	−0,03646	3 715,35	30,261	−4,2677
354 813	30	−0,04486	3 019,95	30,395	−5,2404
288 403	30	−0,05519	2 454,71	30,595	−6,4285
234 423	30	−0,06789	1 995,26	30,897	−7,8744
190 546	30	−0,08353	1 621,81	31,349	−9,6243
154 882	30	−0,10276	1 318,26	32,022	−11,724
125 893	30	−0,12642	1 071,52	33,016	−14,213
102 329	30	−0,15553	870,964	34,466	−17,108
83 176,4	30,001	−0,19134	707,946	36,545	−20,379
67 608,3	30,001	−0,2354	575,440	39,452	−23,923
54 954,1	30,001	−0,28961	467,735	43,379	−27,523
44 668,4	30,002	−0,35629	380,189	48,44	−30,834
36 307,8	30,003	−0,43833	309,030	54,584	−33,414
29 512,1	30,004	−0,53926	251,189	61,524	−34,827
23 988,3	30,006	−0,66341	204,174	68,751	−34,798
19 498,5	30,01	−0,81613	165,959	75,668	−33,334
15 848,9	30,014	−1,004	134,896	81,775	−30,718
12 882,5	30,022	−1,2351	109,648	86,792	−27,388
10 471,3	30,033	−1,5192	89,125	90,677	−23,785

## О к о н ч а н и е   т а б л и ц ы

<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>	<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>
72,444	93,548	−20,248	0,2188	100	−0,06736
58,884	95,6	−16,99	0,1778	100	−0,05475
47,863	97,03	−14,111	0,1445	100	−0,0445
38,905	98,009	−11,637	0,1175	100	−0,03617
31,623	98,672	−9,5511	0,0955	100	−0,0294
25,704	99,117	−7,8138	0,0776	100	−0,0239
20,893	99,414	−6,3786	0,0631	100	−0,01943
16,982	99,612	−5,1995	0,0513	100	−0,01579
13,804	99,743	−4,2343	0,0417	100	−0,01283
11,220	99,83	−3,446	0,0339	100	−0,01043
9,1201	99,888	−2,8034	0,0275	100	−0,00848
7,4131	99,926	−2,2799	0,0224	100	−0,00689
6,0256	99,951	−1,8538	0,0182	100	−0,0056
4,8978	99,968	−1,5072	0,0148	100	−0,00455
3,9811	99,979	−1,2253	0,0120	100	−0,0037
3,2359	99,986	−0,99607	0,0098	100	−0,00301
2,6303	99,991	−0,80969	0,0079	100	−0,00245
2,1380	99,994	−0,65817	0,0065	100	−0,00199
1,7378	99,996	−0,535	0,0052	100	−0,00162
1,4125	99,997	−0,43487	0,0043	100	−0,00131
1,1482	99,998	−0,35348	0,0035	100	−0,00107
0,9333	99,999	−0,28732	0,0028	100	−0,00087
0,7586	99,999	−0,23355	0,0023	100	−0,00071
0,6166	99,999	−0,18983	0,0019	100	−0,00057
0,5012	100	−0,1543	0,0015	100	−0,00047
0,4074	100	−0,12542	0,0012	100	−0,00038
0,3311	100	−0,10195	0,0010	100	−0,00031
0,2692	100	−0,08287			

**Задание 3.** По приведенным данным построить диаграмму  $Z'-Z''$  (Найквиста). Найти параметры эквивалентной схемы:

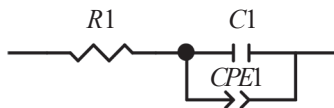


<i>Freq</i>	$Z'(a)$	$Z''(b)$	<i>Freq</i>	$Z'(a)$	$Z''(b)$
1 000 000	30	−0,01592	8 511,38	30,048	−1,867
812 831	30	−0,01958	6 918,31	30,072	−2,2954
660 693	30	−0,02409	5 623,41	30,109	−2,8213
537 032	30	−0,02964	4 570,88	30,163	−3,4663
436 516	30	−0,03646	3 715,35	30,245	−4,2565
354 813	30	−0,04486	3 019,95	30,367	−5,2226
288 403	30	−0,05519	2 454,71	30,549	−6,4006
234 423	30	−0,06789	1 995,26	30,819	−7,8318
190 546	30	−0,08353	1 621,81	31,216	−9,5612
154 882	30	−0,10276	1 318,26	31,796	−11,635
125 893	30	−0,12642	1 071,52	32,637	−14,097
102 329	30	−0,15553	870,964	33,837	−16,977
83 176,4	30,001	−0,19134	707,946	35,521	−20,281
67 608,3	30,001	−0,23539	575,440	37,831	−23,973
54 954,1	30,001	−0,28959	467,735	40,907	−27,959
44 668,4	30,002	−0,35627	380,189	44,863	−32,082
36 307,8	30,003	−0,43829	309,030	49,745	−36,125
29 512,1	30,004	−0,53918	251,189	55,501	−39,855
23 988,3	30,006	−0,66328	204,174	61,972	−43,064
19 498,5	30,009	−0,81592	165,959	68,905	−45,623
15 848,9	30,014	−1,0036	134,896	75,995	−47,533
12 882,5	30,021	−1,2345	109,648	82,952	−48,959
10 471,3	30,032	−1,5182	89,1251	89,605	−50,212

## О к о н ч а н и е   т а б л и ц ы

<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>	<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>
72,4436	95,986	−51,669	0,2188	219,98	−1,5957
58,8844	102,35	−53,652	0,1778	219,99	−1,2971
47,8630	109,11	−56,303	0,1445	219,99	−1,0543
38,9045	116,79	−59,506	0,1175	219,99	−0,85702
31,6228	125,81	−62,843	0,0955	220	−0,69663
25,7040	136,36	−65,634	0,0776	220	−0,56624
20,8930	148,25	−67,087	0,0631	220	−0,46026
16,9824	160,85	−66,549	0,0513	220	−0,37412
13,8038	173,22	−63,772	0,0417	220	−0,3041
11,2202	184,45	−59,013	0,0339	220	−0,24718
9,1201	193,92	−52,9	0,0275	220	−0,20091
7,4131	201,41	−46,176	0,0224	220	−0,16331
6,0256	207,04	−39,477	0,0182	220	−0,13274
4,8978	211,12	−33,232	0,0148	220	−0,1079
3,9811	213,98	−27,666	0,0120	220	−0,0877
3,2359	215,95	−22,854	0,0098	220	−0,07129
2,6303	217,3	−18,779	0,0079	220	−0,05794
2,1380	218,2	−15,375	0,0065	220	−0,0471
1,7378	218,8	−12,558	0,0052	220	−0,03828
1,4125	219,21	−10,24	0,0043	220	−0,03112
1,1482	219,48	−8,341	0,0035	220	−0,02529
0,9333	219,65	−6,7893	0,0028	220	−0,02056
0,7586	219,77	−5,5237	0,0023	220	−0,01671
0,6166	219,85	−4,4926	0,0019	220	−0,01358
0,5012	219,9	−3,6532	0,0015	220	−0,01104
0,4074	219,93	−2,9702	0,0012	220	−0,00897
0,3311	219,96	−2,4147	0,0010	220	−0,00729
0,2692	219,97	−1,963			

**Задание 4.** По приведенным данным построить диаграмму  $Z'-Z''$  (Найквиста). Найти параметры эквивалентной схемы:



<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>	<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>
1 000 000	30	−0,01592	8 511,38	30,118	−1,8529
812 830,5	30	−0,01958	6 918,31	30,177	−2,2727
660 693,4	30	−0,02409	5 623,41	30,263	−2,7843
537 031,8	30	−0,02963	4 570,88	30,391	−3,4054
436 515,8	30	−0,03646	3 715,35	30,58	−4,1556
354 813,4	30	−0,04485	3 019,95	30,858	−5,0543
288 403,2	30	−0,05518	2 454,71	31,26	−6,1189
234 422,9	30	−0,06788	1 995,26	31,839	−7,3601
190 546,1	30	−0,0835	1 621,81	32,658	−8,7739
154 881,7	30	−0,10272	1 318,26	33,792	−10,333
125 892,5	30,001	−0,12637	1 071,52	35,317	−11,973
102 329,3	30,001	−0,15545	870,964	37,292	−13,589
83 176,4	30,001	−0,19123	707,946	39,734	−15,034
67 608,3	30,002	−0,23522	575,440	42,589	−16,146
54 954,1	30,003	−0,28933	467,735	45,725	−16,786
44 668,4	30,005	−0,35587	380,189	48,955	−16,884
36 307,8	30,007	−0,43768	309,030	52,075	−16,46
29 512,1	30,011	−0,53824	251,189	54,924	−15,614
23 988,3	30,016	−0,66184	204,174	57,41	−14,488
19 498,5	30,024	−0,81368	165,959	59,506	−13,224
15 848,9	30,036	−1,0001	134,896	61,239	−11,938
12 882,5	30,053	−1,2289	109,648	62,662	−10,711
10 471,3	30,079	−1,5095	89,1251	63,834	−9,5881

## О к о н ч а н и е   т а б л и ц ы

<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>	<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>
72,4436	64,811	−8,5917	0,2188	79,054	−3,8939
58,8844	65,642	−7,7259	0,1778	79,566	−3,9285
47,8630	66,363	−6,9852	0,1445	80,083	−3,9645
38,9045	67,005	−6,3586	0,1175	80,605	−4,0017
31,6228	67,59	−5,8334	0,0955	81,133	−4,04
25,7040	68,132	−5,3964	0,0776	81,666	−4,0793
20,8930	68,645	−5,0352	0,0631	82,204	−4,1194
16,9824	69,136	−4,7384	0,0513	82,748	−4,1604
13,8038	69,613	−4,4962	0,0417	83,298	−4,2021
11,2202	70,08	−4,2999	0,0339	83,853	−4,2446
9,1201	70,541	−4,1423	0,0275	84,414	−4,2877
7,4131	70,997	−4,0169	0,0224	84,981	−4,3314
6,0256	71,451	−3,9186	0,0182	85,554	−4,3758
4,8978	71,905	−3,8429	0,0148	86,133	−4,4207
3,9811	72,359	−3,7861	0,0120	86,718	−4,4662
3,2359	72,815	−3,7451	0,0098	87,308	−4,5123
2,6303	73,272	−3,7173	0,0079	87,905	−4,5589
2,1380	73,732	−3,7006	0,0065	88,508	−4,6061
1,7378	74,196	−3,693	0,0052	89,118	−4,6538
1,4125	74,662	−3,6933	0,0043	89,734	−4,7021
1,1482	75,133	−3,7	0,0035	90,356	−4,7509
0,9333	75,607	−3,7121	0,0028	90,984	−4,8002
0,7586	76,086	−3,7289	0,0023	91,62	−4,8501
0,6166	76,569	−3,7496	0,0019	92,262	−4,9005
0,5012	77,056	−3,7736	0,0015	92,91	−4,9515
0,4074	77,548	−3,8004	0,0012	93,565	−5,003
0,3311	78,045	−3,8296	0,0010	94,227	−5,0551
0,2692	78,547	−3,8609			



**Задание 5.** По приведенным данным построить диаграмму  $Z'-Z''$  (Найквиста). Найти параметры эквивалентной схемы:



$Freq$	$Z'(a)$	$Z''(b)$	$Freq$	$Z'(a)$	$Z''(b)$
1 000 000	30,115	-0,34489	8 511,38	37,768	-12,072
812 831	30,136	-0,40675	6 918,31	39,405	-13,505
660 693	30,161	-0,47962	5 623,41	41,323	-14,957
537 032	30,191	-0,56544	4 570,88	43,533	-16,376
436 516	30,226	-0,66648	3 715,35	46,027	-17,708
354 813	30,269	-0,78537	3 019,95	48,777	-18,899
288 403	30,32	-0,92518	2 454,71	51,737	-19,903
234 423	30,38	-1,0895	1 995,26	54,844	-20,693
190 546	30,453	-1,2824	1 621,81	58,027	-21,261
154 882	30,541	-1,5086	1 318,26	61,217	-21,626
125 893	30,646	-1,7737	1 071,52	64,356	-21,826
102 329	30,774	-2,0837	870,964	67,403	-21,915
83 176,4	30,928	-2,4456	707,946	70,335	-21,953
67 608,3	31,116	-2,8671	575,440	73,148	-22
54 954,1	31,345	-3,3566	467,735	75,854	-22,114
44 668,4	31,625	-3,9232	380,189	78,476	-22,342
36 307,8	31,967	-4,5762	309,030	81,047	-22,727
29 512,1	32,386	-5,3247	251,189	83,601	-23,294
23 988,3	32,901	-6,1771	204,174	86,163	-24,063
19 498,5	33,532	-7,1398	165,959	88,745	-25,061
15 848,9	34,305	-8,216	134,896	91,352	-26,347
12 882,5	35,248	-9,404	109,648	94,018	-28,018
10 471,3	36,392	-10,695	89,1251	96,845	-30,194

## Окончание таблицы

<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>	<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>
72,4436	100,02	-32,974	0,21878	199,87	-1,452
58,8844	103,81	-36,384	0,17783	199,89	-1,1927
47,8630	108,55	-40,32	0,14454	199,91	-0,98002
38,9045	114,56	-44,5	0,11749	199,92	-0,80547
31,6228	122,04	-48,449	0,09550	199,94	-0,66221
25,7040	130,98	-51,543	0,07762	199,95	-0,54461
20,8930	141,02	-53,156	0,06310	199,96	-0,44804
16,9824	151,49	-52,87	0,05129	199,96	-0,36872
13,8038	161,59	-50,645	0,04169	199,97	-0,30354
11,2202	170,61	-46,824	0,03388	199,97	-0,24998
9,1201	178,14	-41,978	0,02754	199,98	-0,20594
7,4131	184,08	-36,708	0,02239	199,98	-0,16973
6,0256	188,56	-31,491	0,01820	199,98	-0,13993
4,8978	191,85	-26,638	0,01479	199,99	-0,11541
3,9811	194,21	-22,309	0,01202	199,99	-0,09523
3,2359	195,87	-18,553	0,00977	199,99	-0,0786
2,6303	197,04	-15,356	0,00794	199,99	-0,0649
2,1380	197,86	-12,669	0,00646	199,99	-0,05362
1,7378	198,44	-10,43	0,00525	199,99	-0,04431
1,4125	198,85	-8,575	0,00427	200	-0,03663
1,1482	199,14	-7,0436	0,00347	200	-0,0303
0,93325	199,35	-5,7827	0,00282	200	-0,02507
0,75858	199,5	-4,7462	0,00229	200	-0,02075
0,61660	199,61	-3,895	0,00186	200	-0,01719
0,50119	199,69	-3,1965	0,00151	200	-0,01424
0,40738	199,75	-2,6235	0,00123	200	-0,0118
0,33113	199,8	-2,1536	0,00100	200	-0,00979
0,26915	199,84	-1,7681			

**Задание 6.** По приведенным данным построить диаграмму  $Z'-Z''$  (Найквиста). Найти параметры эквивалентной схемы:

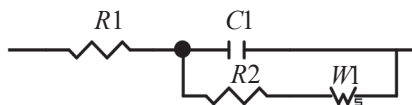


<i>Freq</i>	$Z'(a)$	$Z''(b)$	<i>Freq</i>	$Z'(a)$	$Z''(b)$
1 000 000	30,115	−0,3449	8 511,38	37,994	−11,968
812 831	30,136	−0,40675	6 918,31	39,718	−13,328
660 693	30,161	−0,47962	5 623,41	41,746	−14,664
537 032	30,191	−0,56545	4 570,88	44,085	−15,906
436 516	30,226	−0,66649	3 715,35	46,719	−16,98
354 813	30,269	−0,78539	3 019,95	49,605	−17,809
288 403	30,32	−0,92521	2 454,71	52,671	−18,331
234 423	30,381	−1,0895	1 995,26	55,823	−18,505
190 546	30,454	−1,2824	1 621,81	58,957	−18,324
154 882	30,541	−1,5087	1 318,26	61,971	−17,814
125 893	30,647	−1,7738	1 071,52	64,782	−17,034
102 329	30,776	−2,0838	870,964	67,332	−16,059
83 176,4	30,931	−2,4457	707,946	69,6	−14,975
67 608,3	31,121	−2,8672	575,440	71,593	−13,858
54 954,1	31,352	−3,3566	467,735	73,343	−12,768
44 668,4	31,634	−3,923	380,189	74,896	−11,74
36 307,8	31,982	−4,5754	309,030	76,299	−10,781
29 512,1	32,409	−5,3227	251,189	77,587	−9,8776
23 988,3	32,935	−6,1726	204,174	78,777	−9,0054
19 498,5	33,583	−7,1307	165,959	79,862	−8,1426
15 848,9	34,38	−8,1984	134,896	80,827	−7,2823
12 882,5	35,359	−9,3713	109,648	81,656	−6,4349
10 471,3	36,551	−10,636	89,1251	82,343	−5,6208

## О к о н ч а н и е   т а б л и ц ы

<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>	<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>
72,4436	82,896	-4,8611	0,21878	84,988	-0,04167
58,8844	83,334	-4,1707	0,17783	84,99	-0,03515
47,8630	83,676	-3,5569	0,14454	84,991	-0,02965
38,9045	83,942	-3,0203	0,11749	84,993	-0,02502
31,6228	84,149	-2,5567	0,09550	84,994	-0,02112
25,7040	84,311	-2,1597	0,07762	84,995	-0,01782
20,8930	84,439	-1,8217	0,06310	84,996	-0,01504
16,9824	84,54	-1,535	0,05129	84,996	-0,0127
13,8038	84,621	-1,2927	0,04169	84,997	-0,01072
11,2202	84,686	-1,0882	0,03388	84,997	-0,00905
9,1201	84,739	-0,91581	0,02754	84,998	-0,00765
7,4131	84,783	-0,77065	0,02239	84,998	-0,00646
6,0256	84,818	-0,64848	0,01820	84,998	-0,00546
4,8978	84,848	-0,54569	0,01479	84,999	-0,00461
3,9811	84,872	-0,45923	0,01202	84,999	-0,00389
3,2359	84,892	-0,3865	0,00977	84,999	-0,00329
2,6303	84,909	-0,32533	0,00794	84,999	-0,00278
2,1380	84,924	-0,27388	0,00646	84,999	-0,00235
1,7378	84,936	-0,23061	0,00525	84,999	-0,00199
1,4125	84,946	-0,1942	0,00427	84,999	-0,00168
1,1482	84,954	-0,16356	0,00347	85	-0,00142
0,93325	84,961	-0,13779	0,00282	85	-0,0012
0,75858	84,967	-0,11609	0,00229	85	-0,00102
0,61660	84,972	-0,09783	0,00186	85	-0,00086
0,50119	84,976	-0,08245	0,00151	85	-0,00073
0,40738	84,98	-0,0695	0,00123	85	-0,00061
0,33113	84,983	-0,0586	0,00100	85	-0,00052
0,26915	84,986	-0,04941			

**Задание 7.** По приведенным данным построить диаграмму  $Z'-Z''$  (Найквиста). Найти параметры эквивалентной схемы:

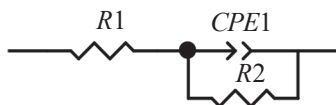


<i>Freq</i>	$Z'(a)$	$Z''(b)$	<i>Freq</i>	$Z'(a)$	$Z''(b)$
1 000 000	50	−0,00637	8 511,38	50,056	−0,74379
812 831	50	−0,00783	6 918,31	50,084	−0,91245
660 693	50	−0,00964	5 623,41	50,126	−1,1177
537 032	50	−0,01185	4 570,88	50,19	−1,3662
436 516	50	−0,01458	3 715,35	50,285	−1,6645
354 813	50	−0,01794	3 019,95	50,425	−2,0183
288 403	50	−0,02207	2 454,71	50,63	−2,4299
234 423	50	−0,02716	1 995,26	50,923	−2,8957
190 546	50	−0,03341	1 621,81	51,334	−3,4012
154 882	50	−0,0411	1 318,26	51,889	−3,9162
125 893	50	−0,05057	1 071,52	52,606	−4,392
102 329	50	−0,06221	870,964	53,479	−4,766
83 176,4	50,001	−0,07653	707,946	54,466	−4,9757
67 608,3	50,001	−0,09416	575,440	55,498	−4,9809
54 954,1	50,001	−0,11583	467,735	56,489	−4,781
44 668,4	50,002	−0,14249	380,189	57,367	−4,4149
36 307,8	50,003	−0,17529	309,030	58,091	−3,9448
29 512,1	50,005	−0,21561	251,189	58,654	−3,4336
23 988,3	50,007	−0,2652	204,174	59,071	−2,9304
19 498,5	50,011	−0,32615	165,959	59,371	−2,4659
15 848,9	50,016	−0,40103	134,896	59,581	−2,0553
12 882,5	50,024	−0,49297	109,648	59,726	−1,7026
10 471,3	50,037	−0,60572	89,1251	59,826	−1,4055

О к о н ч а н и е   т а б л и ц ы

<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>	<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>
72,4436	59,894	−1,1585	0,2188	60,539	−0,54324
58,8844	59,941	−0,95513	0,1778	60,598	−0,60146
47,8630	59,974	−0,78888	0,1445	60,663	−0,66622
38,9045	59,998	−0,65374	0,1175	60,736	−0,73822
31,6228	60,015	−0,54448	0,0955	60,816	−0,81821
25,7040	60,029	−0,45663	0,0776	60,905	−0,90705
20,8930	60,041	−0,38647	0,0631	61,004	−1,0057
16,9824	60,051	−0,33093	0,0513	61,114	−1,1151
13,8038	60,06	−0,28748	0,0417	61,236	−1,2366
11,2202	60,069	−0,2541	0,0339	61,371	−1,3714
9,1201	60,079	−0,22912	0,0275	61,52	−1,5209
7,4131	60,089	−0,21122	0,0224	61,686	−1,6868
6,0256	60,1	−0,19935	0,0182	61,87	−1,8709
4,8978	60,112	−0,19267	0,0148	62,075	−2,0753
3,9811	60,124	−0,19055	0,0120	62,302	−2,3015
3,2359	60,139	−0,19251	0,0098	62,554	−2,5505
2,6303	60,154	−0,19817	0,0079	62,831	−2,8244
2,1380	60,171	−0,2073	0,0065	63,13	−3,1286
1,7378	60,19	−0,21974	0,0052	63,452	−3,4754
1,4125	60,211	−0,23542	0,0043	63,805	−3,8823
1,1482	60,235	−0,25435	0,0035	64,207	−4,3683
0,9333	60,26	−0,2766	0,0028	64,694	−4,9455
0,7586	60,289	−0,3023	0,0023	65,312	−5,6109
0,6166	60,321	−0,33163	0,0019	66,113	−6,3378
0,5012	60,356	−0,36484	0,0015	67,144	−7,069
0,4074	60,395	−0,40222	0,0012	68,427	−7,7161
0,3311	60,438	−0,44413	0,0010	69,936	−8,1727
0,2692	60,486	−0,49098			

**Задание 8.** По приведенным данным построить диаграмму  $Z'-Z''$  (Найквиста). Найти параметры эквивалентной схемы:



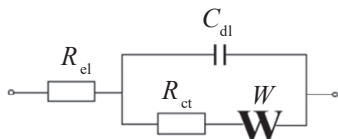
<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>	<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>
1 000 000	5,0157	−0,0647	8 511,38	6,352	−3,4004
812 831	5,0188	−0,07714	6 918,31	6,6987	−3,9696
660 693	5,0224	−0,09197	5 623,41	7,1389	−4,6084
537 032	5,0268	−0,10965	4 570,88	7,6951	−5,3128
436 516	5,0321	−0,13072	3 715,35	8,3923	−6,0712
354 813	5,0384	−0,15582	3 019,95	9,2554	−6,8622
288 403	5,0461	−0,18572	2 454,71	10,306	−7,6526
234 423	5,0552	−0,22134	1 995,26	11,555	−8,3969
190 546	5,0663	−0,26374	1 621,81	12,998	−9,0402
154 882	5,0796	−0,31422	1 318,26	14,61	−9,5252
125 893	5,0958	−0,37428	1 071,52	16,341	−9,8018
102 329	5,1155	−0,44571	870,964	18,122	−9,8392
83 176,4	5,1394	−0,53061	707,946	19,876	−9,6328
67 608,3	5,1687	−0,63145	575,440	21,53	−9,2063
54 954,1	5,2046	−0,7511	467,735	23,028	−8,605
44 668,4	5,2487	−0,89293	380,189	24,337	−7,8852
36 307,8	5,3034	−1,0608	309,030	25,447	−7,1035
29 512,1	5,3712	−1,2592	251,189	26,365	−6,3086
23 988,3	5,4559	−1,493	204,174	27,11	−5,5376
19 498,5	5,5621	−1,7679	165,959	27,706	−4,8152
15 848,9	5,6958	−2,0899	134,896	28,179	−4,1557
12 882,5	5,8649	−2,4653	109,648	28,552	−3,5654
10 471,3	6,0794	−2,9003	89,1251	28,845	−3,0447

О к о н ч а н и е   т а б л и ц ы

<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>	<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>
72,4436	29,075	−2,5904	0,2188	29,995	−0,0199
58,8844	29,257	−2,1976	0,1778	29,996	−0,01669
47,8630	29,401	−1,8601	0,1445	29,997	−0,014
38,9045	29,514	−1,5716	0,1175	29,997	−0,01174
31,6228	29,605	−1,326	0,0955	29,998	−0,00984
25,7040	29,678	−1,1174	0,0776	29,998	−0,00825
20,8930	29,736	−0,94082	0,0631	29,998	−0,00692
16,9824	29,783	−0,79155	0,0513	29,999	−0,0058
13,8038	29,821	−0,66555	0,0417	29,999	−0,00486
11,2202	29,852	−0,55934	0,0339	29,999	−0,00408
9,1201	29,878	−0,4699	0,0275	29,999	−0,00342
7,4131	29,899	−0,39462	0,0224	29,999	−0,00287
6,0256	29,916	−0,33132	0,0182	29,999	−0,0024
4,8978	29,93	−0,27811	0,0148	30	−0,00202
3,9811	29,942	−0,23341	0,0120	30	−0,00169
3,2359	29,951	−0,19586	0,0098	30	−0,00142
2,6303	29,959	−0,16433	0,0079	30	−0,00119
2,1380	29,966	−0,13786	0,0065	30	−0,001
1,7378	29,972	−0,11565	0,0052	30	−0,00084
1,4125	29,976	−0,097	0,0043	30	−0,0007
1,1482	29,98	−0,08136	0,0035	30	−0,00059
0,9333	29,983	−0,06824	0,0028	30	−0,00049
0,7586	29,986	−0,05723	0,0023	30	−0,00041
0,6166	29,988	−0,048	0,0019	30	−0,00035
0,5012	29,99	−0,04025	0,0015	30	−0,00029
0,4074	29,992	−0,03375	0,0012	30	−0,00024
0,3311	29,993	−0,02831	0,0010	30	−0,0002
0,2692	29,994	−0,02374			



**Задание 9.** По приведенным данным построить диаграмму  $Z'-Z''$  (Найквиста). Найти параметры эквивалентной схемы:

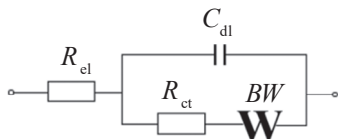


$Freq$	$Z'(a)$	$Z''(b)$	$Freq$	$Z'(a)$	$Z''(b)$
1 000 000	10,000	-0,009	8 511	10,141	-1,019
812 800	10,000	-0,011	6 918	10,211	-1,242
660 700	10,000	-0,013	5 623	10,314	-1,506
537 000	10,000	-0,016	4 571	10,465	-1,813
436 500	10,000	-0,020	3 715	10,682	-2,161
354 800	10,000	-0,025	3 020	10,985	-2,540
288 400	10,000	-0,031	2 455	11,395	-2,928
234 400	10,000	-0,038	1 995	11,925	-3,289
190 500	10,000	-0,046	1 622	12,572	-3,578
154 900	10,000	-0,057	1 318	13,306	-3,748
125 900	10,001	-0,070	1 072	14,077	-3,769
102 300	10,001	-0,086	870,964	14,823	-3,639
83 180	10,002	-0,106	707,946	15,490	-3,384
67 610	10,002	-0,131	575,440	16,045	-3,050
54 950	10,003	-0,161	467,735	16,483	-2,683
44 670	10,005	-0,198	380,189	16,814	-2,320
36 310	10,008	-0,243	309,030	17,058	-1,984
29 510	10,012	-0,299	251,189	17,234	-1,687
23 990	10,018	-0,368	204,174	17,363	-1,434
19 500	10,027	-0,452	165,959	17,457	-1,223
15 850	10,041	-0,555	134,896	17,529	-1,050
12 880	10,062	-0,681	109,648	17,586	-0,912
10 470	10,094	-0,834	89,125	17,633	-0,803

## Окончание таблицы

<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>	<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>
72,444	17,674	-0,719	0,219	21,762	-4,268
58,884	17,713	-0,657	0,178	22,228	-4,733
47,863	17,750	-0,614	0,145	22,744	-5,249
38,905	17,789	-0,587	0,117	23,317	-5,821
31,623	17,829	-0,574	0,095	23,953	-6,456
25,704	17,871	-0,573	0,078	24,658	-7,161
20,893	17,917	-0,584	0,063	25,439	-7,942
16,982	17,967	-0,606	0,051	26,306	-8,809
13,804	18,022	-0,637	0,042	27,268	-9,771
11,220	18,082	-0,678	0,034	28,335	-10,837
9,120	18,149	-0,729	0,028	29,518	-12,020
7,413	18,222	-0,789	0,022	30,830	-13,332
6,026	18,303	-0,859	0,018	32,286	-14,788
4,898	18,393	-0,940	0,015	33,900	-16,402
3,981	18,492	-1,032	0,012	35,691	-18,192
3,236	18,602	-1,136	0,0098	37,677	-20,178
2,630	18,723	-1,252	0,0079	39,880	-22,381
2,138	18,858	-1,383	0,0065	42,323	-24,825
1,738	19,008	-1,529	0,0052	45,034	-27,535
1,413	19,173	-1,691	0,0043	48,040	-30,541
1,148	19,357	-1,872	0,0035	51,374	-33,875
0,933	19,561	-2,074	0,0028	55,072	-37,574
0,759	19,786	-2,298	0,0023	59,174	-41,676
0,617	20,037	-2,547	0,0019	63,724	-46,225
0,501	20,314	-2,823	0,0015	68,771	-51,272
0,407	20,622	-3,130	0,0012	74,369	-56,870
0,331	20,964	-3,470	0,0010	80,577	-63,078
0,269	21,342	-3,848			

**Задание 10.** По приведенным данным построить диаграмму  $Z'-Z''$  (Найквиста). Найти параметры эквивалентной схемы:



$Freq$	$Z'(a)$	$Z''(b)$	$Freq$	$Z'(a)$	$Z''(b)$
1 000 000	1,000	-0,0057	8 511	1,004	-0,668
812 800	1,000	-0,0070	6 918	1,006	-0,822
660 700	1,000	-0,0086	5 623	1,009	-1,011
537 000	1,000	-0,011	4 571	1,014	-1,243
436 500	1,000	-0,013	3 715	1,022	-1,530
354 800	1,000	-0,016	3 020	1,033	-1,882
288 400	1,000	-0,020	2 455	1,050	-2,314
234 400	1,000	-0,024	1 995	1,075	-2,847
190 500	1,000	-0,030	1 622	1,114	-3,501
154 900	1,000	-0,037	1 318	1,172	-4,305
125 900	1,000	-0,045	1 072	1,261	-5,291
102 300	1,000	-0,056	870,964	1,394	-6,502
83 180	1,000	-0,068	707,946	1,595	-7,983
67 610	1,000	-0,084	575,44	1,898	-9,793
54 950	1,000	-0,103	467,735	2,352	-11,996
44 670	1,000	-0,127	380,189	3,033	-14,663
36 310	1,000	-0,157	309,03	4,045	-17,864
29 510	1,000	-0,193	251,189	5,540	-21,661
23 990	1,001	-0,237	204,174	7,721	-26,080
19 500	1,001	-0,292	165,959	10,847	-31,084
15 850	1,001	-0,359	134,896	15,220	-36,522
12 880	1,002	-0,441	109,648	21,132	-42,076
10 470	1,003	-0,543	89,125	28,764	-47,239

## О к о н ч а н и е   т а б л и ц ы

<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>	<i>Freq</i>	<i>Z'(a)</i>	<i>Z''(b)</i>
72,444	38,059	−51,349	0,219	121,173	−13,344
58,884	48,606	−53,747	0,178	122,581	−14,647
47,863	59,663	−54,001	0,145	124,140	−16,119
38,905	70,336	−52,089	0,117	125,867	−17,774
31,623	79,860	−48,408	0,095	127,781	−19,628
25,704	87,789	−43,601	0,078	129,902	−21,699
20,893	94,031	−38,332	0,063	132,254	−24,008
16,982	98,745	−33,126	0,051	134,860	−26,580
13,804	102,211	−28,318	0,042	137,750	−29,440
11,22	104,726	−24,078	0,034	140,954	−32,619
9,12	106,552	−20,458	0,028	144,508	−36,151
7,413	107,896	−17,441	0,022	148,448	−40,074
6,026	108,914	−14,976	0,018	152,818	−44,428
4,898	109,716	−12,997	0,015	157,664	−49,262
3,981	110,384	−11,441	0,012	163,039	−54,625
3,236	110,972	−10,246	0,0098	168,999	−60,577
2,63	111,519	−9,360	0,0079	175,610	−67,179
2,138	112,055	−8,741	0,0065	182,943	−74,505
1,738	112,599	−8,351	0,0052	191,075	−82,631
1,413	113,166	−8,162	0,0043	200,095	−91,646
1,148	113,771	−8,151	0,0035	210,099	−101,646
0,933	114,424	−8,303	0,0028	221,195	−112,738
0,759	115,135	−8,605	0,0023	233,503	−125,042
0,617	115,913	−9,048	0,0019	247,154	−138,690
0,501	116,768	−9,629	0,0015	262,295	−153,828
0,407	117,711	−10,346	0,0012	279,088	−170,619
0,331	118,751	−11,201	0,0010	297,715	−189,244
0,269	119,901	−12,198			

## 5. МЕТОД ПЛАНИРОВАННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент занимает главное место среди способов получения информации об исследуемом объекте в естественно-научной области знания, является критерием применимости большинства наших представлений об окружающем мире. Статистически достоверную информацию можно получить только из грамотно спланированного эксперимента.

К настоящему времени создана достаточно строгая теория регрессионного анализа, основанная на современной теории вероятностей и математической статистики. Эти теоретические методы позволяют глубже понимать и оценивать результаты, получаемые из эксперимента. К сожалению, регрессионный анализ, несмотря на большие преимущества, не нашел широкого распространения для решения задач, в которых приходится иметь дело с большим количеством независимых переменных или измеряемых величин, а также с экспериментом, требующим значительных временных затрат на его проведение.

Большие возможности открылись после того, как в регрессионный анализ были внесены идеи планирования эксперимента. *Планирование эксперимента* – это специальный подход к эксперименту, где математическим методам отводится ведущая роль, когда экспериментатор, основываясь на априорных данных, выбирает оптимальную модель, а на апостериорных ее корректирует.

Методы планирования эксперимента могут решать две принципиально различные по типу задачи:

- 1) получить наиболее точную модель, описывающую экспериментальные данные;
- 2) минимизировать количество экспериментов, дающих возможность описать экспериментальные данные с приемлемой статистической значимостью.

Выделяют два вида эксперимента: *активный* и *пассивный*. В пассивном эксперименте исследователь лишь наблюдает за ходом процесса, регистрирует условия его протекания и получаемые результаты, но не инициирует этот процесс, не задает его условий и не вмешивается в ход процесса. Так, можно в течение длительного времени пассивно измерять и записывать показатели качества катодной меди, выпускаемой на товарной ванне в цехе, когда состав анодной меди и состав электролита несколько различаются, затем обработать полученные данные и найти математическую зависимость между содержанием примесей в анодной меди и в электролите и показателями качества катодной меди.

Проводя активный эксперимент, исследователь самостоятельно проводит исследуемый процесс, задает и поддерживает его условия, затем меняет эти условия по заранее продуманному плану, проводит новые серии опытов в новых условиях и т. д.

Для изучения и статистического моделирования любого объекта удобно воспользоваться кибернетическим представлением его как *черного ящика*. При этом сознательно не рассматривают процессы, протекающие внутри объекта; отмечают лишь исходные условия и результаты опытов. Этот подход и соответствующие ему способы планирования активного эксперимента особенно важны при недостаточно изученном механизме процессов, связанных с данным объектом, образно говоря, при неизвестном содержании «черного ящика».

Буквами  $X_1, X_2, \dots, X_k$  на рис. 5.1 обозначены *входные* измеряемые и регулируемые параметры объекта. Независимые величины, влияющие на поведение исследуемого объекта, называются *факторами*. В каждом исследовании число таких факторов ограничено.  $Y_1, Y_2, \dots, Y_q$  – *выходные* параметры, или параметры оптимизации, зависящие от факторов свойства объекта. В каждом исследовании число параметров ограничено, обозначим его через  $q$ .

Планирование эксперимента предполагает одновременное изменение всех параметров, влияющих на процесс, позволяет установить степень взаимодействия параметров и значительно сократить общее число опытов.

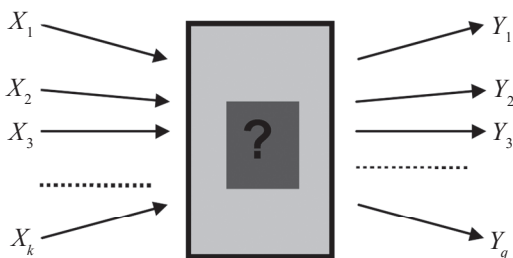


Рис. 5.1. Объект исследования как «черный ящик»

Благодаря оптимальному расположению точек в факторном пространстве и линейному преобразованию координат, удастся преодолеть недостатки классического регрессионного анализа, в частности, корреляцию между коэффициентами уравнения регрессии. Выбор плана определяется постановкой задачи исследования и особенностями объекта. Интересующие эффекты определяются с меньшей ошибкой, чем при традиционных методах исследования. В конечном счете, применение методов планирования значительно повышает эффективность эксперимента.

## 5.1. Построение регрессионных моделей

Математической моделью служит функция отклика, связывающая параметр оптимизации, характеризующий результаты эксперимента, с переменными параметрами, которыми варьируют при проведении опытов:

$$y = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_k). \quad (5.1)$$

При использовании статистических методов математическая модель чаще всего представляется в виде полинома – отрезка ряда Тейлора, в который разлагается неизвестная функция (5.2):

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j \cdot x_j + \sum_{uj=1}^k \beta_{uj} \cdot x_u \cdot x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} \cdot x_j^2 + \dots, \quad (5.2)$$

где 
$$\beta_{uj} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_u \cdot \partial x_j} / x = 0, \quad (5.3)$$

$$\beta_j = \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} / x = 0, \quad (5.4)$$

$$\beta_{jj} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_j^2} / x = 0. \quad (5.5)$$

Поскольку в реальном процессе всегда существуют неуправляемые и неконтролируемые переменные, изменение величины  $Y$  носит случайный характер. Поэтому при обработке экспериментальных данных получаются так называемые выборочные коэффициенты регрессии  $b_0, b_j, b_{uj}, b_{jj}$ , являющиеся оценками теоретических коэффициентов  $\beta_0, \beta_j, \beta_{uj}, \beta_{jj}$ . Уравнение регрессии, полученное на основании опыта, запишется следующим образом:

$$Y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j \cdot x_j + \sum_{uj=1}^k b_{uj} \cdot x_u \cdot x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} \cdot x_j^2 + \dots \quad (5.6)$$

Коэффициент  $b_0$  называют свободным членом уравнения регрессии; коэффициенты  $b_j$  – линейными эффектами; коэффициенты  $b_{jj}$  – квадратичными эффектами; коэффициенты  $b_{uj}$  – эффектами парного взаимодействия.

При планировании по схеме полного факторного эксперимента (ПФЭ) реализуются все возможные комбинации факторов на всех выбранных для исследования уровнях. Необходимое количество опытов  $N$  при ПФЭ определяется по формуле

$$N = n^k, \quad (5.7)$$

где  $n$  – количество уровней;

$k$  – число факторов.

Если эксперименты проводятся только на двух уровнях, при двух значениях факторов и при этом в процессе эксперимента осуществляются все возможные комбинации из  $k$  факторов, то постановка



опытов по такому плану называется полным факторным экспериментом типа  $2^k$ .

Уровни факторов представляют собой границы исследуемой области по данному технологическому параметру:

$$Z_j^0 = \frac{Z_j^{\max} + Z_j^{\min}}{2}, \quad (5.8)$$

$$\Delta Z_j = \frac{Z_j^{\max} - Z_j^{\min}}{2}. \quad (5.9)$$

Точка с координатами  $(Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0)$  называется центром плана, или основным уровнем;  $\Delta Z_j$  – единица варьирования, или интервал варьирования, по оси  $Z_j$ . От системы координат  $Z_1, Z_2, \dots, Z_k$  перейдем к новой безразмерной системе координат  $X_1, X_2, \dots, X_k$  путем следующего линейного преобразования координат:

$$X_j = \frac{Z_j^x - Z_j^0}{\Delta Z_j}. \quad (5.10)$$

В безразмерной системе координат верхний уровень равен +1, нижний уровень –1, координаты центра плана равны нулю и совпадают с началом координат. Если  $k = 3$ , число возможных комбинаций  $n$  из трех факторов на двух уровнях равно  $n = 2^k = 2^3 = 8$ . План проведения экспериментов (матрица планирования) записывается в виде таблицы (табл. 5.1).

Представленный в табл. 5.1 кодированный план геометрически может быть интерпретирован в виде куба (рис. 5.2), восемь вершин которого представляют собой восемь экспериментальных точек.

Приведенная в табл. 5.1 матрица планирования обладает следующими свойствами:

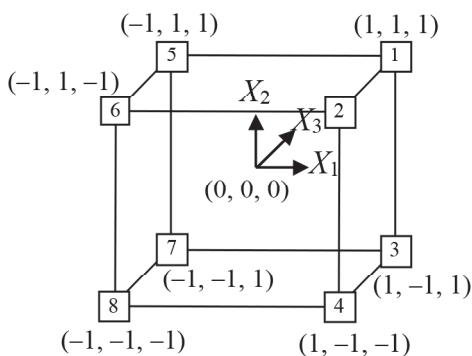
$$\sum_{i=1}^N x_{uj} \cdot x_{ji} = 0; \quad u \neq j; \quad u, j = 0; \quad 1, \dots, k, \quad (5.11)$$

$$\sum_{i=1}^N x_{ji} = 0; \quad j = 1; \quad 2, \dots, k; \quad j \neq 0, \quad (5.12)$$

Т а б л и ц а 5.1

Матрица планирования эксперимента  $2^3$  с фиктивной переменной  $x_0$   
и эффектами взаимодействия

№ п/п	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_2x_3$	$x_1x_3$	$x_1x_2x_3$	$y_i$
1	+	+	+	+	+	+	+	+	$y_1$
2	+	+	+	−	+	−	−	−	$y_2$
3	+	+	−	+	−	−	+	−	$y_3$
4	+	+	−	−	−	+	−	+	$y_4$
5	+	−	+	+	−	+	−	−	$y_5$
6	+	−	+	−	−	−	+	+	$y_6$
7	+	−	−	+	+	−	−	+	$y_7$
8	+	−	−	−	+	+	+	−	$y_8$

Рис. 5.2. Изображение  $2^3$ -плана: латинский гиперкуб

$$\sum_{i=1}^N x_{ji}^2 = N; j = 0; 1, \dots, k, \quad (5.13)$$

где  $k$  – число независимых факторов;

$N$  – число опытов в матрице планирования.

Первое свойство (уравнение 5.11) – равенство нулю скалярных произведений всех векторов столбцов называется свойством ортогональности матрицы планирования. Это свойство резко уменьшает трудности, связанные с расчетом коэффициентов уравнения регрессии, так как матрица коэффициентов нормальных уравнений становится диагональной, и ее диагональные элементы равны числу опытов в матрице планирования  $N$ .

Коэффициенты уравнения регрессии по методу наименьших квадратов определяются следующим образом:

$$B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix} = (X \cdot X)^{-1} \cdot X \cdot Y = \quad (5.14)$$

$$= \begin{bmatrix} 1/N & & & 0 \\ & 1/N & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & 1/N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sum x_{0i} \cdot y_i \\ \sum x_{1i} \cdot y_i \\ \vdots \\ \sum x_{ki} \cdot y_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\sum x_{0i} \cdot y_i}{N} \\ \frac{\sum x_{1i} \cdot y_i}{N} \\ \vdots \\ \frac{\sum x_{ki} \cdot y_i}{N} \end{bmatrix}.$$

Следовательно, любой коэффициент уравнения регрессии  $b_j$  является скалярным произведением столбца  $y$  на соответствующий столбец  $x_j$ , деленным на число опытов в матрице планирования  $N$ :

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} \cdot y_i. \quad (5.15)$$

Эффекты взаимодействия определяются аналогично линейным эффектам:

$$b_{12} = \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N (x_1 \cdot x_2) \cdot y_i \right). \quad (5.16)$$

Уравнение регрессии с эффектами взаимодействия для полного факторного эксперимента  $2^3$  будет иметь следующий вид:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3. \quad (5.17)$$

Значимость коэффициентов уравнения регрессии можно проверить для каждого коэффициента в отдельности по критерию Стьюдента. Исключение из уравнения регрессии (5.17) незначимого коэффициента не скажется на значениях остальных коэффициентов. При этом выборочные коэффициенты  $b_i$  оказываются так называемыми несмешанными оценками для соответствующих генеральных коэффициентов  $\beta_j$ :

$$b_i \rightarrow \beta_j, \quad (5.18)$$

т. е. величины коэффициентов уравнения регрессии характеризуют вклад каждого фактора в величину  $y$ . Диагональные элементы корреляционной матрицы равны между собой, поэтому все коэффициенты уравнения регрессии (5.11) определяются с одинаковой точностью:

$$S_{bj}^2 = \frac{S_{\text{воспр}}^2}{N}, \quad (5.19)$$

где  $S_{bj}^2$  – дисперсия коэффициента регрессии;

$S_{\text{воспр}}^2$  – дисперсия воспроизводимости эксперимента.

Если полагать, что все опыты выполнены с одинаковой ошибкой, то дисперсию воспроизводимости  $S_{\text{воспр}}^2$  можно рассчитать по результатам параллельных опытов в центре плана.

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{u=1}^n \left( y_u^0 - \bar{y}^0 \right)^2}{n-1}, \quad (5.20)$$

$$\overline{y^0} = \frac{\sum_{u=1}^n y_u^0}{n}, \quad (5.21)$$

$n - 1 = f$  – число степеней свободы.

Кроме того,  $S_{\text{воспр}}^2$  можно оценить и по результатам параллельных опытов в каждой точке плана, но при этом необходимо сравнить однородность дисперсий. Если выборочные дисперсии получены по выборкам одинаковых объемов  $m_1 = m_2 = \dots = m_n = m$ , для их сравнения используют критерий Кохрена. Кохрен исследовал распределение максимальной выборочной дисперсии к сумме всех дисперсий:

$$G = \frac{S_{\text{max}}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}. \quad (5.22)$$

Распределение случайной величины зависит только от числа суммируемых дисперсий  $n$  и числа степеней свободы  $f$ , с которым определена каждая дисперсия:  $f = m - 1$ . Если найденное по выборочным дисперсиям значение критерия Кохрена окажется меньше табличного,

$$G < G_{1-p}(n, f), \quad (5.23)$$

расхождение между дисперсиями нужно считать случайным при выбранном уровне значимости  $p$ . Тогда величину дисперсии воспроизводимости рассчитывают как среднюю по уравнению (5.24):

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{n}. \quad (5.24)$$

Когда число параллельных опытов различно, тогда при усреднении дисперсий приходится пользоваться средним взвешенным значением дисперсий, взятым с учетом числа степеней свободы.

$$S_y^2 = \frac{S_1^2 \cdot f_1 + S_2^2 \cdot f_2 + \dots + S_n^2 \cdot f_n}{f_1 + f_2 + \dots + f_n} =$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^n S_i^2 \cdot f_i}{\sum_{i=1}^n f_i}. \quad (5.25)$$

Формулу (5.25) можно использовать только в том случае, если дисперсии однородны. При неравном числе степеней свободы для проверки однородности дисперсий применяют критерий Бартлетта. Бартлетт показал, что отношение  $B/C$ , где

$$B = 2,303 \cdot \left( f \lg S_y^2 - \sum_{i=1}^n f_i \lg S_i^2 \right), \quad (5.26)$$

$$C = 1 + \frac{1}{3(n-1)} \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{f_i} - \frac{1}{f} \right), \quad (5.27)$$

$$f = \sum_{i=1}^n f_i,$$

распределено приближенно как  $\chi^2$  с  $n - 1$  степенями свободы, если все  $f_i > 2$ .

Гипотеза равенства генеральных дисперсий принимается, если

$$\frac{B}{C} \leq \chi_{1-p}^2 \quad (5.28)$$

при выбранном уровне значимости  $p$ . Различие между выборочными значениями можно считать незначимым, а сами выборочные дисперсии – однородными.

Оценка значимости коэффициентов производится по критерию Стьюдента:

$$t_i = \frac{|b_i|}{S_{bj}} \leq t_{кр}, \quad (5.29)$$

где  $S_{bj}$  – квадратичная ошибка коэффициента регрессии.

Величина  $t_{кр}$  находится по справочной таблице в соответствии с выбранным уровнем значимости и числом степеней свободы для дисперсии воспроизводимости. Коэффициенты, для которых не выполняется зависимость (5.29), исключаются из уравнения регрессии.

На практике чаще пользуются другим неравенством:

$$|b_i| \leq \delta, \quad (5.30)$$

где 
$$\delta = S_{bj} \cdot t_{кр}. \quad (5.31)$$

После исключения из уравнения регрессии незначимых коэффициентов, осуществляется проверка адекватности уравнения по опыт-ным данным с помощью критерия Фишера:

$$F = \frac{S_{ост}^2}{S_{воспр}^2}, \quad (5.32)$$

$$S_{ост}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l}, \quad (5.33)$$

где  $S_{ост}^2$  – остаточная дисперсия;

$l$  – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии.

Если отношение (5.32) меньше табличного  $F_{p-1}(f_1, f_2)$ , то принимается решение, что уравнение адекватно описывает полученные экспериментальные данные.

## 5.2. Пример анализа параметров электролиза меди методом планирования эксперимента

На основе гальваностатических исследований установлено, что наибольшее влияние на величину катодной поляризации разряда ионов меди из сульфатного электролита электрорафинирования меди оказывает изменение температуры, концентрации тиомочевины и желатина. Для того чтобы установить функциональную

зависимость между величиной катодного потенциала под током и вышеперечисленными параметрами электролиза, использован метод планирования эксперимента.

Для проведения полного факторного эксперимента составлен план 2<sup>3</sup>. Матрица планирования представлена в табл. 5.1. Интервалы варьирования факторов приведены в табл. 5.2.

Т а б л и ц а 5.2

**Уровни факторов и интервалы варьирования**

Изучаемые факторы	Концентрация, мг/л		Температура, °С
	Желатин	Тиомочевина	
Основной уровень	4	4	62
Интервал варьирования	2	2	4
Верхний уровень	6	6	66
Нижний уровень	2	2	58
Обозначение переменных	$X_1$	$X_2$	$X_3$

В качестве выходного параметра выбрали величину потенциала катода под током относительно стандартного водородного электрода  $E_i$  при плотности тока 300 А/м<sup>2</sup>. Измерения выполнены в термостатированной стеклянной ячейке ЯЭС–2. Рабочим электродом служила платиновая проволока, предварительно покрытая медью из кислого сульфатного электролита при плотности тока 300 А/м<sup>2</sup>. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный медносульфатный электрод. Измерения потенциала рабочего электрода выполнены с помощью мультиметра DT–832.

В каждой точке плана проведено по три параллельных опыта, полученные результаты представлены в табл. 5.3. Вычислена дисперсия воспроизводимости  $S^2_{\text{воспр}}$  по результатам параллельных опытов в каждой точке плана и оценена их однородность по критерию Кохрена (уравнение 5.22).



Т а б л и ц а 5.3

## Результаты планированного эксперимента

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{TM}}^*$ мг/л	$C_{\text{Ж}}^*$ мг/л	Потенциал, мВ				$S_i^2$
				$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_{\text{сред}}$	
1	66	6	6	247	255	264	255	72,3
2	66	6	2	284	292	279	285	43,0
3	66	2	6	249	244	242	245	13,0
4	66	2	2	268	262	248	259	105,3
5	58	6	6	228	218	205	180	133,0
6	58	6	2	263	264	253	260	37,0
7	58	2	6	222	192	210	208	228,0
8	58	2	2	242	244	235	240	22,3

Расчет критерия Кохрена произведен по уравнению (5.22):

$$G = \frac{228}{654} = 0,349 < G_{0,05(8,2)} = 0,516.$$

Поскольку рассчитанное из экспериментальных данных значение критерия Кохрена меньше критического (уровень значимости 0,05; число опытов 8; число степеней свободы в каждом опыте 2), то сделали заключение, что дисперсии однородны.

Уравнение регрессии полного факторного эксперимента  $2^3$  в нашем случае имеет следующий вид:

$$E_i = b_0 + b_1 \cdot C_{\text{Ж}} + b_2 \cdot C_{\text{TM}} + b_3 \cdot C_t + b_{12} \cdot C_{\text{Ж}} \cdot C_{\text{TM}} + b_{13} \cdot C_{\text{Ж}} \cdot C_t + b_{23} \cdot C_{\text{TM}} \cdot C_t + b_{123} \cdot C_{\text{Ж}} \cdot C_{\text{TM}} \cdot C_t. \quad (5.34)$$

Используя средние значения потенциалов (см. табл. 5.3), по формулам (5.15 и 5.16) определены коэффициенты уравнения регрессии (5.34), показывающие зависимость между величиной катодного потенциала, температурой и концентрацией в электролите поверхностно-активных добавок.

Рассчитанные значения коэффициентов уравнений регрессии сведены в табл. 5.4. Величина коэффициента регрессии является количественной мерой влияния каждого из факторов на параметр. Чем больше коэффициент, тем сильнее влияет данный фактор на величину выходного параметра, в нашем случае – потенциала медного электрода при определенной плотности тока.

Значимость коэффициентов регрессии определяли по критерию Стьюдента. Дисперсию воспроизводимости результатов вычисляли на основании параллельных измерений в точках спланированного эксперимента. К анализу был привлечен пакет прикладных программ Excel.

$$S_y^2 = \frac{\sum_{j=1}^n S_i^2}{n} = \frac{654}{8} = 81,75.$$

Затем по уравнениям (5.19, 5.31) определяли квадратичную ошибку коэффициента регрессии ( $S_{bj}$ ) и доверительный интервал коэффициентов ( $\delta$ ). Результаты вычислений приведены в табл. 5.5. Учитывая доверительный интервал коэффициентов, значимыми считаются только те коэффициенты, величина которых больше  $\delta$ .

После исключения незначимых коэффициентов уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$E_{300} = 246,25 + 14,92x_1 + 8,08x_2 - 14,92x_3. \quad (5.35)$$

Для проверки адекватности полученного уравнения регрессии определили величину остаточной дисперсии и рассчитали критерий Фишера:

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (E_i - E_{i, \text{расч}})^2}{N - l} = \frac{217}{(8 - 4)} = 22,08,$$

$$F = \frac{S_y^2}{S_{\text{ост}}^2} = \frac{81,75}{22,08} = 3,70.$$

Т а б л и ц а 5.4

Пример расчета в Excel коэффициентов уравнения регрессии и квадрата суммы остатков

№ опыта	$X_0$	$X_1(t)$	$X_2(TM)$	$X_3(Ж)$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$	$E$	$E_{расч}$	$(E - E_{расч})^2$
1	1	1	1	1	1	1	1	1	255	254	1
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	285	284	1
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	245	238	47
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	259	268	75
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	217	225	56
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	260	254	32
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	208	208	0
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	240	238	5
Коэффициенты	<b>246,25</b>	<b>14,92</b>	<b>8,08</b>	<b>-14,92</b>	<b>0,92</b>	<b>3,92</b>	<b>-3,25</b>	<b>-0,58</b>	Сумма остатков		217

## Статистические оценки коэффициентов уравнения регрессии

Параметры	Значение
$S^2_{\text{воспр}}$	81,75
$S_{\text{воспр}}$	9,04
$S_{bi}$	3,20
$t_{0,05(16)}$	2,12
$\delta$	6,78

Табличное значение критерия Фишера для уровня значимости 0,05 и числа степеней свободы для остаточной дисперсии 4, а для дисперсии воспроизводимости 16 составляет 5,84. Следовательно,  $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ , и можно заключить, что в интервале изменения концентраций ПАВ и температуры, представленных в табл. 5.2, уравнение регрессии (5.35) адекватно описывает экспериментальные результаты.

Анализируя полученное уравнение регрессии, можно сделать вывод, что увеличение температуры способствует смещению потенциала медного электрода в область электроположительных значений или, иными словами, приводит к уменьшению величины катодной поляризации. При повышении температуры на 4 °С катодная поляризация снижается на 15 мВ. В исследованном интервале концентраций ПАВ наибольшее влияние на величину катодного перенапряжения оказывает желатин. Согласно результатам планированного эксперимента увеличение концентрации желатина на 2 мг/л приводит к росту катодной поляризации почти на 15 мВ. Коэффициент уравнения регрессии перед концентрацией тиомочевины почти в 2 раза меньше, чем перед концентрацией желатина. Это свидетельствует о меньшем влиянии тиомочевины на катодную поляризацию. Знак коэффициента регрессии положительный, следовательно, рост содержания тиомочевины в электролите приводит к некоторому снижению катодного перенапряжения. Эти результаты совпадают с данными поляризационных исследований.

### 5.3. Варианты заданий для лабораторной работы

Составить матрицу планирования эксперимента. Определить условия проведения опытов в точках и в центре плана. Приготовить растворы электролитов и провести опыты электролиза. Рассчитать коэффициенты уравнения регрессии, определить их значимость и оценить адекватность полученного уравнения.

**1. Влияние концентрации никеля и плотности тока на пористость и выход по току никелевых покрытий.**

Приготовить электролит следующего состава, г/л:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – X,  $\text{NaCl}$  – 15,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 70, pH 5. Провести опыты электролиза по плану  $2^2$  с разной концентрацией ионов никеля и плотностью тока (плотность тока: верхний уровень – 3; основной – 2; нижний – 1 А/дм<sup>2</sup>; концентрация никеля: верхний уровень – 45 г/л, основной – 30 г/л, нижний – 25 г/л). Рассчитать время электролиза, необходимое для осаждения покрытий толщиной 15 мкм. Опыты с медным кулонометром. Аноды никелевые. Определить выход по току и пористость покрытий.

**2. Влияние температуры электролита и плотности тока на пористость и шероховатость покрытий при электроосаждении меди из сульфатного электролита.**

Провести опыты электролиза по плану  $2^2$  с разной температурой и плотностью тока (плотность тока: верхний уровень – 4, основной – 2,5, нижний – 1 А/дм<sup>2</sup>; температура электролита: верхний уровень – 65, основной – 45, нижний – 25 °С). Рассчитать время электролиза, необходимое для осаждения покрытий толщиной 12 мкм. Медное покрытие осаждать на никелевый подслои толщиной 2 мкм. Определить пористость медных покрытий, шероховатость поверхности и качественно оценить внешний вид осадка.

**3. Влияние pH и плотности тока на выход по току и шероховатость поверхности при электроосаждении цинка из сульфатного электролита.**

Провести опыты электролиза по плану  $2^2$  с разной pH электролита и плотностью тока (плотность тока: верхний уровень – 4, основ-

ной – 2,5, нижний – 1 А/дм<sup>2</sup>; pH: верхний уровень – 5, основной – 3,5, нижний – 2). Рассчитать время электролиза, необходимое для осаждения покрытий толщиной 18 мкм. Опыты с медным кулонометром.

**4.** Влияние температуры электролита и плотности тока на выход по току и шероховатость поверхности при электроосаждении никеля из сульфат-хлоридного электролита.

Провести опыты электролиза по плану 2<sup>2</sup> с разной pH раствора и плотностью тока в растворе следующего состава, г/л: NiSO<sub>4</sub> – 150, NiCl<sub>2</sub> – 120, NaCl – 50, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 5; pH: 4,5 (плотность тока: верхний уровень – 5, основной – 3, нижний – 1 А/дм<sup>2</sup>; температура электролита: верхний уровень – 65, основной – 45, нижний – 25 °С). Рассчитать время электролиза, необходимое для осаждения покрытий толщиной 15 мкм. Опыты с медным кулонометром.

**5.** Влияние плотности тока и концентрации добавки «Импульс Ц-2» на выход по току и шероховатость поверхности при электроосаждении цинка из цинкатного электролита.

Провести опыты электролиза по плану 2<sup>2</sup> с разной концентрацией добавки и катодной плотностью тока (плотность тока: верхний уровень – 5, основной – 3, нижний – 1 А/дм<sup>2</sup>; концентрация добавки: верхний уровень – 15, основной – 10, нижний – 5 мл/л). Рассчитать время электролиза, необходимое для осаждения покрытий толщиной 12 мкм. Опыты с медным кулонометром.

**6.** Влияние концентрации серной кислоты и плотности тока на выход по току цинка, напряжение на ванне и удельный расход электроэнергии при электроэкстракции цинка.

Приготовить электролит с содержанием ионов цинка 75 г/л. Провести опыты электролиза по плану 2<sup>2</sup> с разной концентрацией серной кислоты в электролите и плотностью тока (плотность тока: верхний уровень – 400, основной – 300, нижний – 200 А/м<sup>2</sup>; концентрация серной кислоты: верхний уровень – 150, основной – 100, нижний – 50 г/л). Время электролиза – 1 час. Опыты с медным кулонометром.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

*Адлер Ю. П.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М. : Наука, 1976. – 280 с.

*Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия : учебник / Л. И. Антропов. – 3-е изд. – М. : Высш. шк., 1984. – 560 с.

*Ахназарова С. Л.* Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высш. шк., 1978. – 319 с.

*Глестон С.* Теория абсолютных скоростей реакций; кинетика химических реакций, вязкость, диффузия и электрохимические явления / С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг ; пер. с англ. – М. : Иностр. лит., 1948. – 583 с.

*Графов Б. М.* Электрохимические цепи переменного тока / Б. М. Графов, Е. А. Укше. – М. : Наука, 1973. – 128 с.

*Дамаскин Б. Б.* Введение в электрохимическую кинетику : учеб. пособие для хим. спец. ун-тов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М. : Высш. шк., 1983. – 400 с.

*Дамаскин Б. Б.* Электрохимия : учебник для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М. : Химия : КолосС, 2008. – 672 с.

*Добош Д.* Электрохимические константы : справочник для электрохимиков / Д. Добош. – М. : Мир, 1980. – 365 с.

*Корн Г.* Справочник по математике / Г. Корн, Т. Корн. – М. : Наука, 1973. – 832 с.

*Краткий справочник физико-химических величин* / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.

*Лиу С. / С. Лиу, Т. Каплан, П. Грэй* // Фракталы в физике : Тр. VI Международ. симпозиума по фракталам в физике. – М. : Мир, 1988. – 672 с.

*Стромберг А. Г.* Физическая химия : учебник для хим. спец. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высш. шк., 2003. – 587 с.

*Теоретическая электрохимия : учебник для образовательных учреждений высш. проф. образования* / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина, А. М. Тимонов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Студент, 2013. – 496 с.: ил.

*Рудой В. М.* Универсальная форма представления концентрации в термодинамических и кинетических соотношениях / В. М. Рудой, И. Б. Мурашова // Журн. физ. химии. – 1998. – Т. 72, вып. 2. – С. 229–233.

Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. С. Савова-Стойнова, В. В. Елкин. – М. : Наука, 1991. – 336 с.

*Lasia A.* Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Application [Electronic resource]. Made of access: <http://extras.springer.com> (дата обращения: 20.05.2019).

*Bard A. J.* Electrochemical methods: fundamentals and applications / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – 2<sup>nd</sup> ed. – New York : John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved, 2001. – 833 p.



Учебное издание

Рудой Валентин Михайлович  
Трофимов Алексей Алексеевич  
Ананьев Максим Васильевич  
Останин Николай Иванович  
Даринцева Анна Борисовна  
Останина Татьяна Николаевна  
Никитин Вячеслав Сергеевич

# МЕТОДЫ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*  
Редактор *В. И. Попова*  
Корректор *В. И. Попова*  
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

Подписано в печать 14.10.19. Формат 60×84/16.

Бумага офсетная. Цифровая печать.

Уч.-изд. л. 6,1. Усл. печ. л. 7,44. Тираж 40 экз. Заказ 184.

Издательство Уральского университета.

Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ

620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28

E-mail: [rio.marina.ovechkina@mail.ru](mailto:rio.marina.ovechkina@mail.ru)

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ

620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13

Факс +7 (343) 358-93-06

<http://print.urfu.ru>



